Über die Konstitution des Tanghinigenins

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANS-PETER SIGG
aus Basel und Schaffhausen

BASEL
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1955

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548827_0177

Über die Konstitution des Tanghinigenins

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANS-PETER SIGG
aus Basel und Schaffhausen

BASEL
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1955

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *T. Reichstein* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 23. Februar 1955.

Prof. Dr. *L. Vonderschmitt*
Dekan.

Herrn *Hans-Peter Sigg* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 23. Februar 1955 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 23. Februar 1955 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„*Über die Konstitution des Tanghinigenins*"

kann eingesehen werden:

1. in der Organ.-Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica chimica Acta, Volumen XXXVIII, Fasciculus VII, 1955.

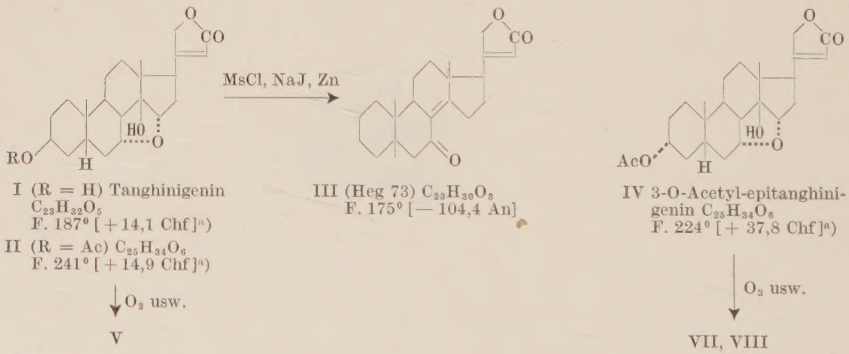
Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Abbau des Tanghinigenins[1]).

Kürzlich wurde die Herstellung von krist. Tanghinigenin und 3-Epi-tanghinigenin sowie der krist. Acetate dieser zwei Genine beschrieben[a]). Wir berichten hier über Abbaureaktionen dieser zwei Stoffe. Auf Grund der erhaltenen Resultate schlagen wir für Tanghinigenin die Formel I vor und für das Epitanghinigenin eine entsprechende mit 3α-Oxygruppe. In diesen Formeln ist das Vorliegen des Steringerüsts bewiesen, ebenso die Lage der zwei HO-Gruppen sowie der Seitenkette. Für die Lage des Oxydrings fehlt jedoch noch ein sicherer Beweis. Einen analogen Oxydring hat *Taylor*[2]) für das Sarverogenin vorgeschlagen.

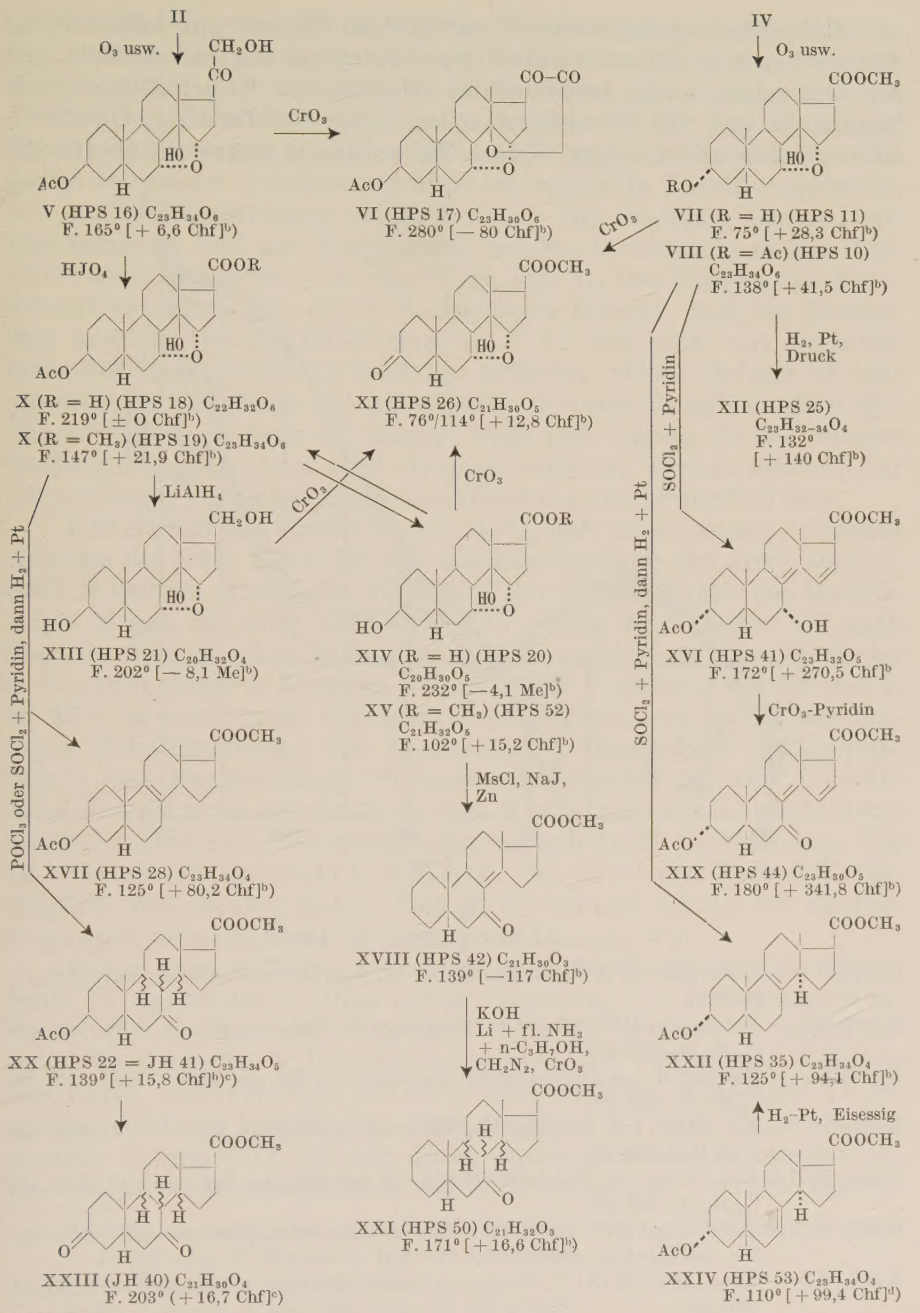
Der Abbau des 3-O-Acetyl-tanghinigenins (II) mit Ozon[3]) lieferte ein krist. Ketol HPS 16 (V). Der Stoff reduzierte alkalische Silberdiammin-Lösung rasch und stark und gab mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung. Das UV.-Absorptionsspektrum (Kurve V in Fig. 1) zeigte ein Maximum bei 281 mμ (log ε = 1,55), das der Ketogruppe zugeordnet wird. Auch das IR.-Absorptionsspektrum (vgl. Fig. 5) ist mit Formel V gut verträglich.



[1]) Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe bei den Formeln.

[2]) *D. A. H. Taylor*, Chemistry and Ind. **1953**, 62.

[3]) Zur Methodik vgl. *K. Meyer & T. Reichstein*, Helv. **30**, 1508 (1947).



---

a) *H. P. Sigg, Ch. Tamm & T. Reichstein*, Helv. **38**, 166 (1955).

b) Exp. Teil dieser Arbeit.

c) *H. Helfenberger & T. Reichstein*, Helv. **35**, 1503 (1952).

d) Siehe spätere Mitteilung.

Dehydrierung des Ketols V mit CrO_3 in Eisessig gab neben wenig Säure IX wie in früheren Fällen[1])[2]) vorwiegend neutrale Anteile, aus denen in relativ guter Ausbeute das krist. Lacton VI erhalten werden konnte. Es gab mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung. Das UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve VI in Fig. 1) zeigte ein Maximum

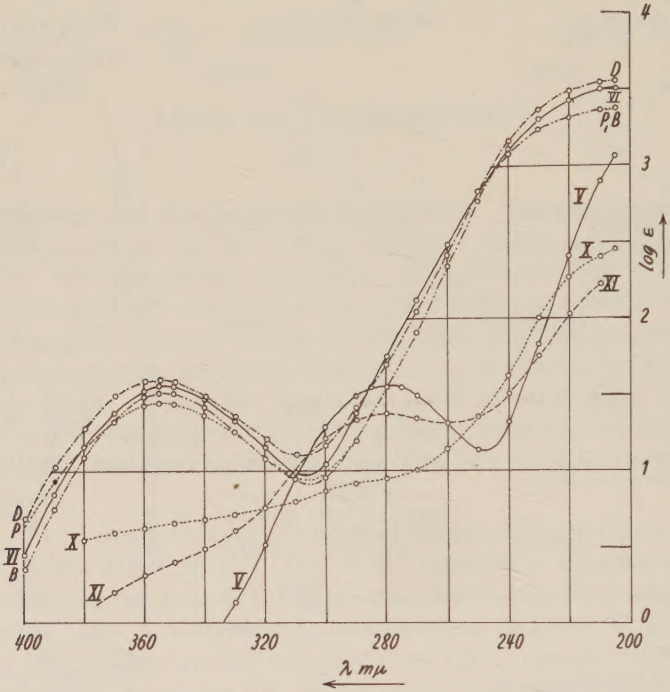


Fig. 1.

UV.-Absorptionsspektren in Alkohol.

Kurve V = Ketol HPS 16 (V ?), Maximum bei 281 mμ, log ε = 1,55, ber. auf $C_{23}H_{34}O_6$ (406,50).

Kurve VI = Ketolacton HPS 17 (VI ?), Maximum bei 353 mμ, log ε = 1,56, ber. auf $C_{23}H_{30}O_6$ (402,47).

Kurve D[3]) = Ketolacton von Digitoxigenin, Maximum bei 355 mμ, log ε = 1,61, ber. auf $C_{23}H_{32}O_5$ (388,48).

Kurve P = Ketolacton von Periplogenin, Maximum bei 355 mμ, log ε = 1,47, ber. auf $C_{23}H_{32}O_6$ (404,49).

Kurve B = Ketolacton von Bufotalin, Maximum bei 354 mμ, log ε = 1,47, ber. auf $C_{25}H_{34}O_7$ (446,52).

Kurve X = Methylester HPS 19 (X ?). Keine selektive Absorption von 200—400 mμ, ber. auf $C_{23}H_{34}O_6$ (406,50).

Kurve XI = Keton HPS 26 (XI ?), Maximum bei 281 mμ, log ε = 1,39, ber. auf $C_{21}H_{30}O_5$ (362,45).

---

[1]) *F. Hunziker & T. Reichstein*, Helv. **28**, 1472 (1945); *K. Meyer*, Helv. **30**, 1976 (1947).

[2]) *P. Speiser & T. Reichstein*, Helv. **31**, 622 (1948).

[3]) Aufgenommen mit einem *Beckman*-Quartz-Spektrophotometer Modell DU.

bei 353 mμ (log ε = 1,56) sowie hohe Endabsorption. Gleiche Kurven (vgl. D, P und B) gaben die analogen Ketolactone aus Digitoxigenin[1]), Periplogenin[2]) und Bufotalin[3]). Stoffe dieser Art sind zuerst von *Jacobs*[4]) und *Elderfield*[5]) beschrieben worden. Im IR.-Spektrum (vgl. Fig. 6) war erwartungsgemäss keine HO-Gruppe mehr sichtbar. Die starke Bande der Ketolactongruppe lag sowohl in Paraffinsuspension wie in Chloroformlösung bei 1750 cm^{-1}. Die analogen Lactone aus Digitoxigenin und aus Periplogenin zeigten in Chloroform eine entsprechende Bande bei 1750 cm^{-1} (vgl. Fig. 7). Die Bildung des Ketolactons unter den genannten Bedingungen beweist, dass der Lactonring und die tertiäre HO-Gruppe an C-14 sich beide auf derselben Seite des Ringsystems (β-Stellung) befinden. Dieser Befund ist sehr nützlich, da Tanghinin mit Alkali keine Isoverbindung[6]) sondern eine Säure[a]) liefert, so dass auf diesem Wege kein Beweis für die relative Stellung der genannten zwei Gruppen erbracht werden konnte. Für das abnorme Verhalten dürfte der Oxydring verantwortlich sein.

Der Abbau des Ketols V mit HJO_4 gab neben wenig neutralen Anteilen die krist. Säure IX, die mit Diazomethan den krist. Methylester X lieferte. Alkalische Verseifung der Säure IX oder des Methylesters X gab die krist. Oxysäure XIV, deren Methylester XV nach längerer Zeit ebenfalls kristallisierte und durch Acetylierung wieder in den krist. Ester X überging. Während der Verseifung von IX und X zu XIV ist somit keine Umlagerung eingetreten, wie sie bei den analogen Abbauprodukten von Resibufagin[7]), Cinobufagin[7]), Cinobufotalin[7]) und Marinobufagin[7])[8]) beobachtet worden ist. Das UV.-Absorptionsspektrum des Esters X (vgl. Kurve X in Fig. 1) zeigte keine selektive Absorption. Tetranitromethan gab keine Gelbfärbung. Das IR.-Absorptionsspektrum in CS_2 (vgl. Fig. 2) ist mit Formel X verträglich. Wir glauben daher, dass X bis auf den Abbau des Lactonrings noch dieselbe Struktur besitzt wie II.

Einem ganz analogen Abbau wurde auch 3-O-Acetyl-epitanghinigenin IV unterworfen. Ohne völlige Reinigung von Zwischenprodukten wurde hier der krist. Oxyester VII sowie der besser kristallisierende Acetoxyester VIII erhalten. Sowohl aus VII wie aus XV liess sich durch Dehydrierung mit CrO_3 derselbe krist. Ketoester XI gewinnen, wodurch bewiesen ist, dass die Ester XV und VII sowie ihre Acetate X und VIII sich nur durch Epimerie an C-3 unterscheiden. Das IR.-Absorptionsspektrum von VIII ist in Fig. 3 wiedergegeben.

---

[1]) *F. Hunziker & T. Reichstein*, Helv. **28**, 1472 (1945); *K. Meyer*, Helv. **30**, 1976 (1947).
[2]) *P. Speiser & T. Reichstein*, Helv. **31**, 622 (1948).
[3]) *K. Meyer*, Helv. **32**, 1993 (1949).
[4]) *W. A. Jacobs*, J. biol. Chemistry **57**, 553 (1923).
[5]) *R. C. Elderfield*, J. biol. Chemistry **113**, 631 (1936).
[6]) *M. Frèrejacque & V. Hasenfratz*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **222**, 149 (1946).
[7]) *K. Meyer*, Helv. **35**, 2444 (1952).
[8]) *S. Pataki & K. Meyer*, Abbau des Marinobufagins, Helv. **38**, 1631 (1955).

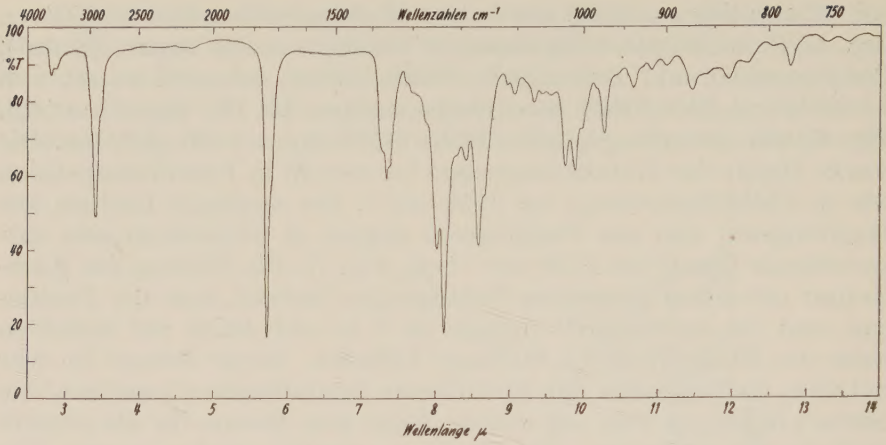


Fig. 2.

IR.-Absorptionsspektrum[1]).

3β-Acetoxy-methylester HPS 19 (X ?). 0,011-m. Lösung in CS_2, d = 1 mm (Mikrozelle), kompensiert mit 1,0 mm CS_2.

Banden bei: 3545 cm^{-1} ν(O—H) (tertiäre Oxygruppe), 1745 cm^{-1} ν(C = O) (Estergruppe), 1245 und 1231 cm^{-1} ν(C—O) (axiale Acetoxygruppe)[2]).

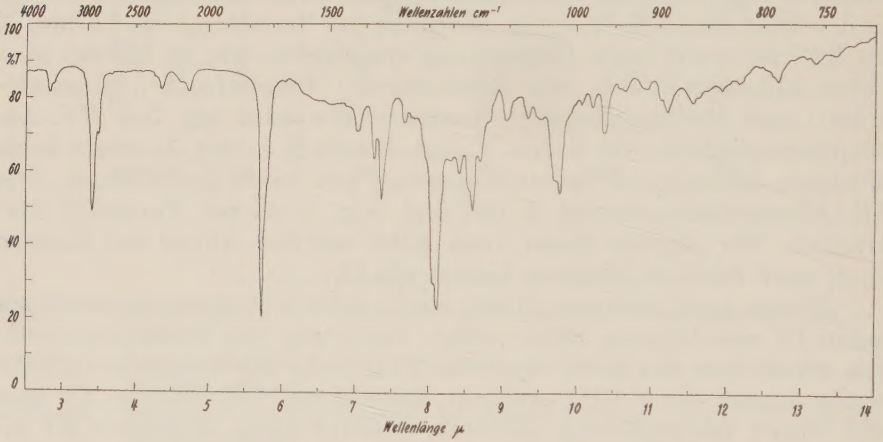


Fig. 3.

IR.-Absorptionsspektrum.

3α-Acetoxy-methylester HPS 10 (VIII ?). Gesättigte Lösung in CS_2, d = 0,2 mm (Mikrozelle), kompensiert mit 0,196 mm CS_2.

Banden bei: 3545 cm^{-1} ν(O—H) (tertiäre Oxygruppe), 1742 cm^{-1} ν(C=O) (Estergruppe), 1233 cm^{-1} ν(C—O) (äquatoriale Acetoxygruppe)[2]).

---

[1]) Die in Fig. 2—8, 12, 14 und 15 wiedergegebenen IR.-Spektren wurden unter der Leitung von Herrn Dr. *E. Ganz, Ciba-Aktiengesellschaft*, mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrophotometer, Modell 21, mit NaCl-Prisma aufgenommen.

[2]) Vgl. *E. A. Braude & E. S. Waight* in: *W. Klyne*, Progress in Stereochemistry I, 167 (London 1954).

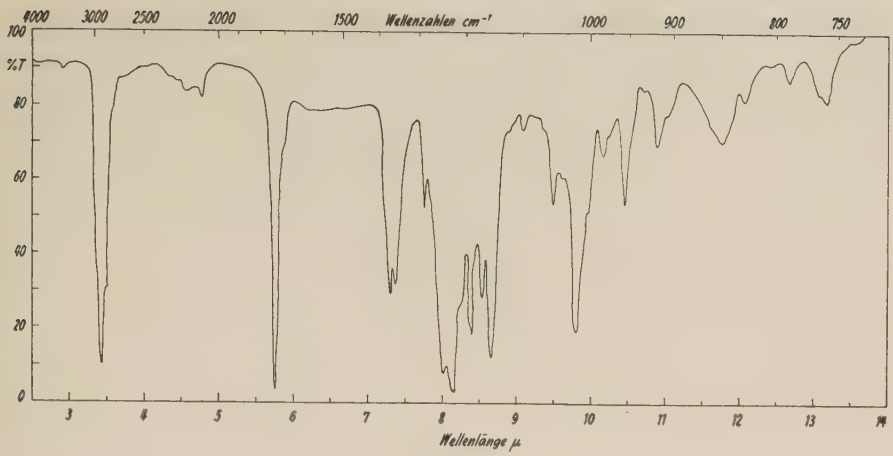


Fig. 4.

IR.-Absorptionsspektrum.

3 β-Acetoxy-ätiansäure-methylester zum Vergleich. Gesättigte Lösung in CS_2, d = 1,0 mm (Mikrozelle). Kompensiert mit 1,0 mm CS_2.

Banden bei: 1739 cm^{-1} ν(C=O) (Estergruppe), 1248 und 1227 cm^{-1} ν(C—O) (axiale Acetoxygruppe)[1]).

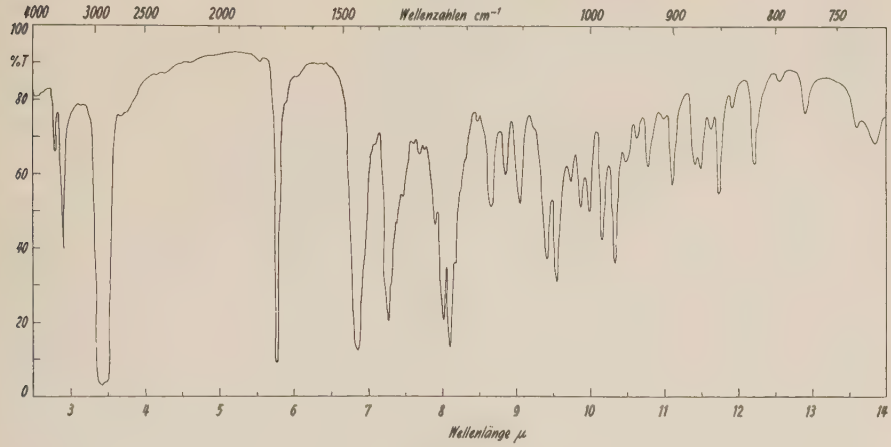


Fig. 5.

IR.-Absorptionsspektrum.

Ketol HPS 16 (V ?). In Nujol, d = ca. 0,01 mm.

Banden bei: 3595 cm^{-1} ν(O—H) (tertiäre Oxygruppe), 3450 cm^{-1} ν(O—H) (primäre Oxygruppe), 1733 cm^{-1} ν(C=O) (Estergruppe, aliphat. Keton möglich), 1247 und 1233 cm^{-1} ν(C—O) (axiale Acetoxygruppe)[1]).

Mit den Estern X und VIII wurden anschliessend noch eine Reihe von Vorversuchen durchgeführt, die zum Ziele hatten, das Vorliegen des Steringerüstes zu beweisen und die Lage des Oxydrings sicherzustellen. Bisher konnte nur das erstgenannte Ziel erreicht werden.

[1]) Vgl. *E. A. Braude & E. S. Waight* in: *W. Klyne*, Progress in Stereochemistry I, 167 (London 1954).

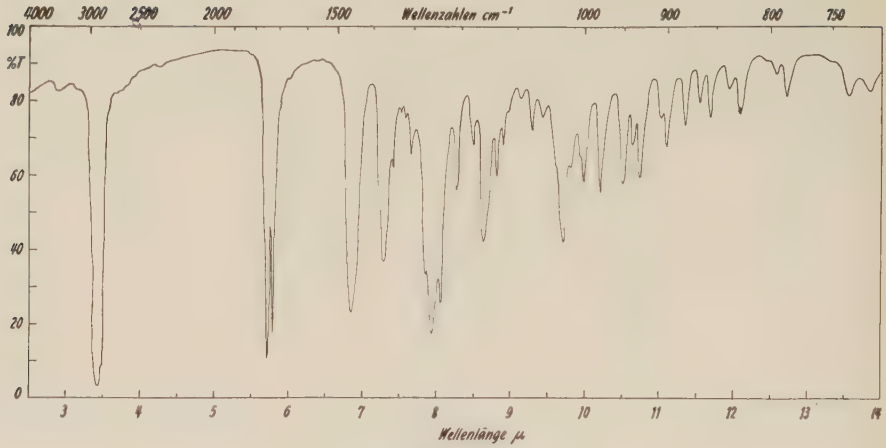


Fig. 6.

IR.-Absorptionsspektrum.

Ketolacton HPS 17 (VI ?). In Nujol, d = ca. 0,01 mm.

Banden bei: 1750 cm^{-1} ν(C=O) (Ketolacton), 1730 cm^{-1} ν(C=O) (Estergruppe), 1259 und 1240 cm^{-1} ν(C—O) (axiale Acetoxygruppe).

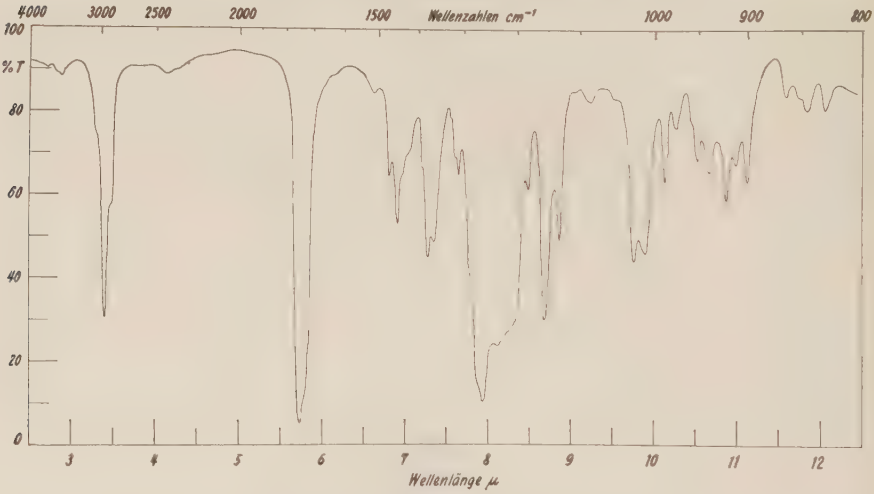


Fig. 7.

IR.-Absorptionsspektrum.

Ketolacton aus 3-O-Acetyl-digitoxigenin. Gelöst in Chloroform, d = 0,2 mm (Mikrozelle). Kompensiert mit 0,190 mm Chloroform.

Banden bei: 1750 cm^{-1} ν(C=O) (Ketolacton, Andeutung von Estergruppe bei 1730 cm^{-1}), 1259 und vermutlich 1235 cm^{-1} ν(C—O) (axiale Acetoxygruppe).

Die Reduktion des Esters X mit $LiAlH_4$ in Äther gab ein krist. Triol. Seine Analysen passten auf die erwartete Formel $C_{20}H_{32}O_4$. Zunächst schien es trotzdem fraglich, ob er die Struktur XIII besitzt, denn Dehydrierung mit CrO_3 gab eine Säure, deren Methylester auch

nach Impfen mit dem Keto-ester XI nicht kristallisierte. Nach nochmaliger Behandlung dieses Esters mit CrO_3 konnte aber der Keto-ester XI, wenn auch in schlechter Ausbeute, erhalten werden[1]). Die Struktur XIII dürfte damit bewiesen sein, der Oxydring ist somit durch das $LiAlH_4$ nicht angegriffen worden.

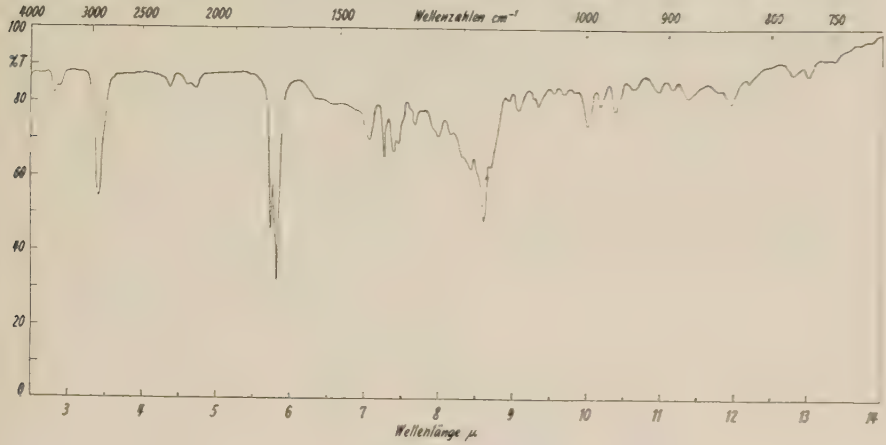


Fig. 8.

IR.-Absorptionsspektrum.

Keton HPS 26 (XI ?). Gesättigte Lösung in CS_2. d = 0.2 mm (Mikrozelle). Kompensiert mit 0,196 mm CS_2.

Banden bei: 3560 cm^{-1} ν(O—H) (tertiäre Oxygruppe, assoziiert), 1745 cm^{-1} ν(C=O) (Estergruppe), 1720 cm^{-1} ν(C=O) (6-Ring-Keton).

Hydrierungsversuche wurden vor allem mit dem Ester VIII durchgeführt. Bei Anwendung von Pt in Eisessig bei ca. 20° und 1 Atü blieb er unverändert. Bei 100° und 120 Atü trat Reaktion ein. Aus dem entstandenen Gemisch liess sich nach Chromatographie in ca. 6% Ausbeute ein Kristallisat HPS 25a (XII ?) erhalten. Die Analyse passte auf die Formeln $C_{23}H_{32-34}O_4$. Tetranitromethan gab eine deutliche Gelbfärbung, und im UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve XIIa in Fig. 9) war ein Maximum bei 244 mμ, log ε = 3.35, sichtbar. Es dürfte ein Gemisch von einfach und konj. doppelt ungesättigtem Ester vorgelegen haben. Das Präparat zeigte nach der Hydrierung mit Pt in Eisessig unter Zusatz von HCl bei – 80°[2]) den gleichen Smp. wie das Ausgangsmaterial und gab mit diesem keine Depression bei der Mischprobe. Im UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve XIIb in Fig. 9) war

[1]) 3β-Oxy-5α-ätiansäure-methylester als Modell gab nach Reduktion mit $LiAlH_4$ ein Diol vom Smp. 200°. Dieses lieferte nach Oxydation mit überschüssigem CrO_3 in Eisessig ein Säuregemisch, das nach Methylierung mit CH_2N_2 ein Gemisch von 3,5-Oxy-5α-ätiansäure-methylester und 3-Keto-5α-ätiansäure-methylester lieferte. Erst nach nochmaliger Dehydrierung dieses Gemisches wurde der Ketoester in guter Ausbeute erhalten. Das obige Diol XIII verhielt sich somit praktisch gleich wie das Modell.

[2]) Vgl. *A. Windaus, O. Linsert & H. J. Eckhardt*, Liebigs Ann. Chem. **534**, 22 (1938); *R. Tschesche, K. Bohle & W. Neumann*, Ber. deutsch. chem. Ges. **71**, 1927 (1938).

das Maximum bei 244 mμ jedoch nicht mehr sichtbar, dafür aber ein solches bei 205 mμ, log ε = 3,95. Der ursprünglich in dem Gemisch enthaltene doppelt ungesättigte Ester dürfte also weitgehend hydriert worden sein. Eine analoge Druckhydrierung des Methylesters X mit Pt in Eisessig unter Zusatz von etwas $HClO_4$ gab gar kein krist. Material.

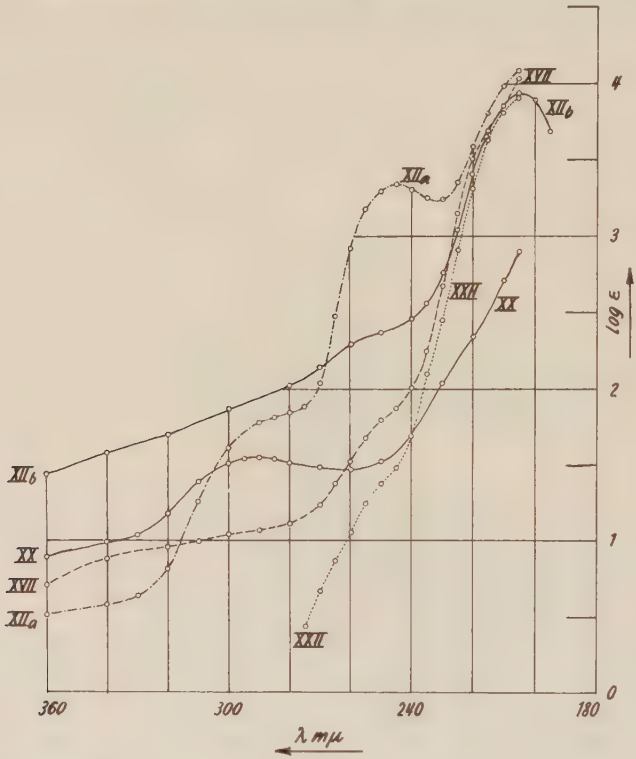


Fig. 9.

UV.-Absorptionsspektren in Alkohol.

Kurve XIIa = Substanz HPS 25a (XII), Maximum bei 244 mμ, log ε = 3,35, ber. auf $C_{23}H_{32}O_4$ (372,47).

Kurve XIIb = Substanz HPS 25b (XII), Maximum bei 205 mμ, log ε = 3,95, ber. auf $C_{23}H_{32}O_4$ (372,47).

Kurve XVII = Einfach ungesättigter Ester HPS 28 (XVII ?), keine selektive Absorption von 200—400 mμ, ber. auf $C_{23}H_{34}O_4$ (374,50).

Kurve XXII = Einfach ungesättigter Ester HPS 35 (XXII ?), keine selektive Absorption von 200—400 mμ, ber. auf $C_{23}H_{34}O_4$ (374,50).

Kurve XX = Monoketon HPS 22 (XX ?), Maximum bei 290 mμ, log ε = 1,55, ber. auf $C_{23}H_{34}O_5$ (390,50).

Wasserabspaltung. Bereits *Helfenberger & Reichstein*[c]) fanden, dass die tertiäre HO-Gruppe im Acetyl-tanghinin und dem entsprechenden Ätiansäure-methylester gegen $POCl_3$ in Pyridin auffallend beständig ist. Ganz ähnlich verhielt sich der Ester X. Nach 16 Stunden bei 80° war die Hauptmenge unverändert. Bei einstündigem Erhitzen

auf 130° trat hingegen fast vollständige Reaktion ein. Das amorphe Rohprodukt gab auch bei der Chromatographie keine Kristalle. Daher wurde nur eine grobe Trennung in zwei amorphe Präparate (A und B) durchgeführt. Nach Hydrierung des leichter eluierbaren Teils A liess sich durch Chromatographie eine kleine Menge von Kristallen, Präparat HPS 28 (XVII ?), isolieren. Die Analyse passte auf die Formel $C_{23}H_{34}O_4$. Das Präparat gab mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung. Das UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve XVII in Fig. 9) zeigte lediglich starke Endabsorption. Es ist möglich, dass ein 3β-Acetoxy-ätiensäure-methylester (XVII) mit Doppelbindung in 8:9- oder 8:14-Stellung vorlag, oder ein Gemisch dieser Stoffe. Die hohe Drehung ist allerdings mit dem 8:14-ungesättigten Ester kaum und mit dem 8:9-ungesättigten nur schlecht vereinbar (vgl. Tab. 1)[1]. Es ist aber unsicher, ob der Stoff überhaupt noch das unveränderte Steringerüst enthält, da bei der Reaktion mit $POCl_3$ leicht Umlagerungen möglich sind.

Hydrierung und Chromatographie des Teils B führte zu einem zweiten Kristallisat (HPS 22, XX). Dieses erwies sich nach Smp., Mischprobe und Drehung als identisch mit einem bereits von *Helfenberger & Reichstein*[c]) isolierten Stoff (Formel XXIII jener Arbeit), dessen Analyse auf die Formel $C_{23}H_{34}O_5$ passte. Das UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve XX in Fig. 9) zeigte ein Maximum bei 290–291 mμ, log ε = 1,55, was für eine isolierte Ketogruppe[2]) sprach. Tetranitromethan gab keine Gelbfärbung. Das IR.-Absorptionsspektrum in CS_2 (vgl. Fig. 11) zeigte die Absorption der 6-Ring-Ketogruppe bei 1718 cm^{-1}, was mit der Annahme einer Ketogruppe in 7-Stellung sehr gut übereinstimmt[3]). Der Ester XX kann aber nicht den 3β-Acetoxy-7-keto-ätiansäure-methylester mit normalem Steringerüst darstellen, denn der bereits früher[c]) aus dem entsprechenden 3-Oxyderivat hergestellte Diketo-ester XXIII (Formel XXIV bei *Helfenberger & Reichstein*[c])) war verschieden vom bekannten 3,7-Diketo-ätiansäure-methylester[4]) und vom ebenfalls bekannten 3,7-Diketo-5α-ätiansäure-methylester[5]). Falls keine weitergehenden Umlagerungen eingetreten sind, dürften die Ester XX und XXIII am ehesten an mindestens einem der C-Atome 8, 9 oder 14 anomale Konfiguration besitzen. Wie aus Tab. 2 ersichtlich, wäre die spez. Drehung des Esters XXIII mit der Annahme, dass ein 3,7-Diketo-14β-ätiansäure-methylester vorliegt, verträglich.

---

[1]) Als Drehungsbeitrag der 8:9-Doppelbindung bei 5β-Steroiden fanden wir in der Literatur nur das eine, in Tab. 1 eingesetzte Beispiel.

[2]) Nach *L. Dorfman*, Chem. Rev. **53**, 47 (1953), zeigen 7-Ketosteroide im UV. ein Maximum bei 287—292 mμ, log ε = 1,60.

[3]) Nach *R. N. Jones & K. Dobriner*, Vitamins and Hormones, Vol. VII, p. 293 (Academic Press Inc., New York 1949), zeigen 7-Ketosteroide eine Absorption bei 1713—1719 cm^{-1}.

[4]) *A. Lardon*, Helv. **30**, 597 (1947).

[5]) *T. Reichstein & H. G. Fuchs*, Helv. **22**, 1160 (1939).

Tabelle 1.

Vergleich der molekularen Drehungen von einfach ungesättigten Steroiden mit den entsprechenden gesättigten Verbindungen.

Substanz	Doppelbindung	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$\Delta[M]_D$
Ungesättigter 3β-Acetoxy-ester HPS 28 (XVII ?).	?	+ 80,2° ± 2° (Chf)[b]	+300° ± 8°	+111° ± 16°
3β-Acetoxy-ätiansäure-methylester	—	+ 50,1° ± 2° (Chf)[1]	+189° ± 8°	
Ungesättigter 3α-Acetoxy-ester HPS 35 (XXII ?)	?	+ 94,1° ± 2° (Chf)[b]	+351° ± 8°	+ 65° ± 12°
3α-Acetoxy-ätiansäure-methylester	—	+ 75,9° ± 1° (Chf)[b]	+286° ± 4°	
O-Diacetoxy-apocholsäure-methylester	8:14	+ 86,1° ± 1° (Chf)[2]	+421° ± 5°	− 42° ± 15°
3α, 12α-Diacetoxy-cholansäure-methylester . . .	—	+ 94,4° ± 2° (An)[3]	+463° ± 10°	
3β-Oxy-ergosten-(8:14) .	8:14	+ 11° ± 1° (Chf)[4]	+ 44° ± 4°	− 16° ± 12°
3β-Oxy-ergostan	—	+ 15° ± 2° (Chf)[5]	+ 60° ± 8°	
3α, 12α-Diacetoxy-cholen-(14)-säure-methylester .	14:15	+102,5° ± 2° (Chf)[2]	+501° ± 10°	+ 38° ± 20°
3α, 12α-Diacetoxy-cholansäure-methylester . . .	—	+ 94,4° ± 2° (An)[3]	+463° ± 10°	
3β-Oxy-ergosten-(14) . .	14:15	+ 22° ± 1° (Chf)[4]	+ 88° ± 4°	+ 28° ± 12°
3β-Oxy-ergostan	—	+ 15° ± 2° (Chf)[5]	+ 60° ± 8°	
3α-Acetoxy-cholen-(8)-säure-methylester . . .	8:9	+ 61° ± 1° (Chf)[6]	+263° ± 4°	+ 80° ± 8°
3α-Acetoxy-cholansäure-methylester	—	+ 42° ± 1° (Chf)[b]	+183° ± 4°	
3β-Oxy-ergosten-(8) . . .	8:9	+ 39° ± 1° (Chf)[7]	+156° ± 4°	+ 96° ± 12°
3α-Oxy-ergostan	—	+ 15° ± 2° (Chf)[5]	+ 60° ± 8°	
Zymostenol	8:9	+ 50° ± 1° (Chf)[8]	+193° ± 4°	+104° ± 8°
3β-Oxy-cholestan	—	+ 23° ± 1° (Chf)[9]	+ 89° ± 4°	

[1]) *H. Hunziker & T. Reichstein*, Helv. **28**, 1472 (1945).
[2]) *Pl. A. Plattner, L. Ruzicka & S. Holtermann*, Helv. **28**, 1660 (1945).
[3]) *B. Koechlin & T. Reichstein*, Helv. **25**, 918 (1942).
[4]) *D. H. R. Barton & J. D. Cox*, J. chem. Soc. **1948**, 783.
[5]) *D. H. R. Barton & J. D. Cox*, J. chem. Soc. **1948**, 1354.
[6]) *L. F. Fieser, Wei-Yuan Huang & J. C. Babock*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 116 (1953).
[7]) *D. H. R. Barton & J. D. Cox*, J. chem. Soc. **1949**, 214.
[8]) *H. Wieland, F. Rath & W. Benend*, Liebigs Ann. Chem. **548**, 19 (1941).
[9]) *D. H. R. Barton*, J. chem. Soc. **1946**, 1116.

Auffällig ist die schwere Hydrierbarkeit der Ketogruppe im Ester XX[1]). Dementsprechend konnten aus den Mutterlaugen dieses Stoffes nach Dehydrierung mit CrO_3 in Eisessig keine weiteren Mengen davon erhalten werden.

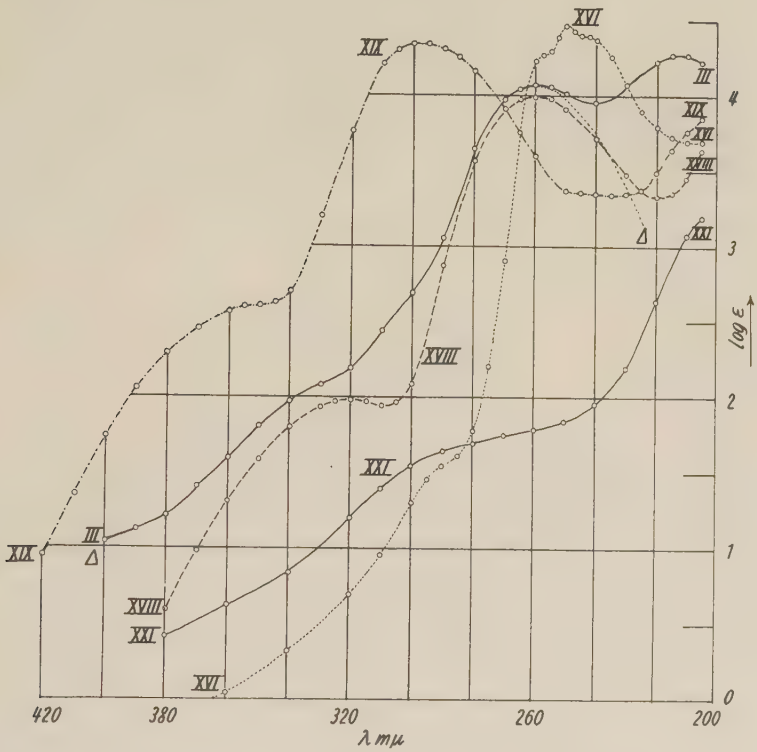


Fig. 10.

UV.-Absorptionsspektren in Alkohol.

Kurve III = α,β-ungesättigtes Keton Heg 73 (III ?), Maxima bei 214 mμ, log ε = 4,29, und bei 260 mμ, log ε = 4,08, ber. auf $C_{23}H_{30}O_3$ (354,47).

Kurve Δ = Differenzkurve log ($\varepsilon_{III} - \varepsilon_{3\text{-}O\text{-}Acetyl\text{-}digitoxigenin}$). Maximum bei 260—262 mμ, log ε = 4,08.

Kurve XVI = Dienol HPS 41 (XVI ?), Maximum bei 250 mμ, log ε = 4,44, ber. auf $C_{23}H_{32}O_5$ (388,49).

Kurve XIX = Substanz HPS 44 (XIX ?), Maximum bei 300 mμ, log ε = 4,36, ber. auf $C_{23}H_{30}O_5$ (386,47).

Kurve XVIII = α,β-ungesättigtes Keton HPS 42 (XVIII ?), Maxima bei 260 mμ, log ε = 4,00, und bei 318 mμ, log ε = 1,99, ber. auf $C_{21}H_{30}O_3$ (330,45).

Kurve XXI = Monoketon HPS 50 (XXI ?), Schulter zwischen 270 und 300 mμ, ber. auf $C_{21}H_{32}O_3$ (332, 47).

---

[1]) Immerhin erhielten *O. Wintersteiner & M. Moore*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1507 (1943), durch Hydrierung von 3β-Acetoxy-cholesten-(8:14)-on-(7) mit Pt in Eisessig neben 3β-Acetoxy-cholesten-(8:14) auch 3β-Acetoxy-cholestanon-(7).

Tabelle 2.

Vergleich der molekularen Drehungen von „normalen" (14α-) und 14β-Ätiansäure-methylestern.

Substanz	Konfiguration an C-14	$[\alpha]_D$ in Chloroform	$[M]_D$	$\Delta[M]_D$ 14β—14α
3β, 11α-Diacetoxy-14β-ätiansäure-methylester	β	$+44{,}7^0 \pm 2^0$ [1])	$+194^0 \pm 8^0$	$+ 79^0 \pm 20^0$
3β, 11α-Diacetoxy-ätiansäure-methylester	α	$+26{,}5^0 \pm 3^0$ [1])	$+115^0 \pm 12^0$	
3β, 12β-Diacetoxy-14β-ätiansäure-methylester	β	$+63{,}5^0 \pm 4^0$ [2])	$+276^0 \pm 16^0$	$+ 58^0 \pm 24^0$
3β, 12β-Diacetoxy-ätiansäure-methylester	α	$+50{,}2^0 \pm 2^0$ [2])	$+218^0 \pm 8^0$	
Diketo-ester XXIII	?	$+16{,}7^0 \pm 3^0$ [c])	$+ 58^0 \pm 10^0$	$+104^0 \pm 14^0$
3,7-Diketo-ätiansäure-methylester	α	$-13{,}4^0 \pm 1^0$ [3])	$- 46^0 \pm 4^0$	

Viel glatter als mit $POCl_3$ erfolgte die Wasserabspaltung bei X mit $SOCl_2$ in Pyridin[4]), wobei eine Temperatur von 0° genügte. Aus dem Reaktionsgemisch konnten zwar auch nach Chromatographie keine Kristalle erhalten werden. Nach Hydrierung liessen sich jedoch wiederum, und diesmal in 45% Ausbeute, Kristalle isolieren, die nach Mischprobe und Drehung mit dem Präparat HPS 28 (XVII?) identisch waren.

Ein ganz analoges Resultat wurde mit dem 3α-Ester VIII erhalten. Nach Hydrieren des rohen, mit $SOCl_2$ in Pyridin erhaltenen Materials liessen sich mit 28% Ausbeute Kristalle (HPS 35) gewinnen, deren Analyse ebenfalls auf die Formel $C_{23}H_{34}O_4$ passte. Das UV.-Absorptionsspektrum (Kurve XXII, HPS 35 in Fig. 9) zeigte wiederum nur starke Endabsorption, und Tetranitromethan gab eine deutliche Gelbfärbung. Der Stoff dürfte mit HPS 28 (XVII?) in 3-Stellung epimer sein. Wir glauben, dass er Formel XXII besitzt. Auf alle Fälle konnte durch Synthese bewiesen werden, dass es sich um einen 3α-Acetoxy-ätiensäure-methylester handelt. Die Synthese[5]) gelang durch Behandlung von 3α-Acetoxy-ätien-(7)-säure-methylester XXIV mit Pt und Wasserstoff in Eisessig. Als einziges bisher in reiner Form isolierbares Kristallisat entstand in ca. 30% Ausbeute ein Stoff HPS 54, der nach Smp., Mischprobe, Drehung, Analyse und IR.-Spektrum

[1]) *A. Katz*, Helv. **31**, 993 (1948); *K. Meyer*, Helv. **32**, 1599 (1949); *R. K. Callow & D. A. H. Taylor*, J. chem. Soc. **1952**, 2299.

[2]) *D. A. H. Taylor*, J. chem. Soc. **1953**, 3325.

[3]) *A. Lardon*, Helv. **30**, 597 (1947).

[4]) *R. Hirschmann, C. S. Snoddy, Jr. & N. L. Wendler*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3252 (1953), machten in einem ähnlichen Fall dieselbe Erfahrung.

[5] Siehe spätere Mitteilung.

(vgl. Fig. 11) mit HPS 35 (XXII) identisch war. Es ist bekannt, dass 5α-Steroide mit Doppelbindung in 7-Stellung durch Pt und Wasserstoff vorwiegend in die Isomeren mit Doppelbindung in 8:14-Stellung umgelagert werden[1]). Die Drehung von HPS 35 spricht aber stark gegen das Vorliegen einer 8:14-Doppelbindung. Sie wäre hingegen mit einer solchen in 8:9-Stellung gut vereinbar (vgl. Tab. 1). Dies ist der Grund, warum wir glauben, dass HPS 35 die Formel XXII besitzt. Durch die Feststellung der Identität von HPS 35 und HPS 54 ist (unabhängig von der Lage dieser Doppelbindung) die Sterinnatur des Tanghinigenins sowie die Lage der Substituenten (ausser dem Oxydring) eindeutig bewiesen.

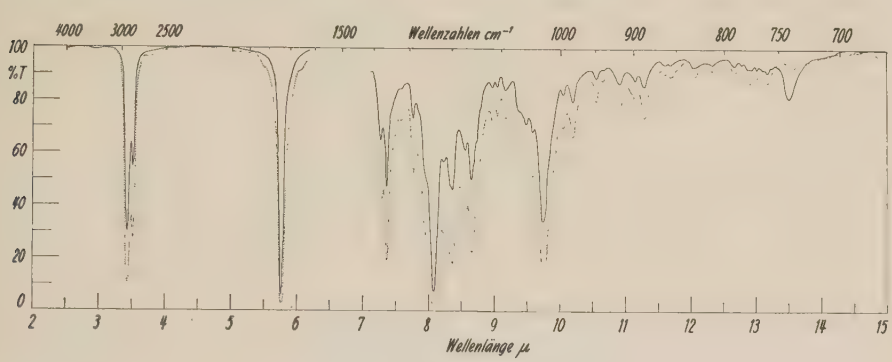


Fig. 11.

IR.-Absorptionsspektren[2]).

Kurve 1: Substanz HPS 35 (XXII ?). 0,06-m. Lösung in CS_2, d — 0,504 mm. Kompensiert mit CS_2.

Kurve 2: Substanz HPS 54 (synthetisiert). 0,06-m. Lösung in CS_2, d – 0,208 mm. Kompensiert mit CS_2.

In einem weiteren Versuch wurde VIII wiederum mit $SOCl_2$ in Pyridin behandelt, das Rohprodukt aber zunächst an Al_2O_3 chromatographiert. Aus den leicht eluierbaren Anteilen liess sich eine Spur Kristalle (HPS 43) vom Smp. 213–214° isolieren, die mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung zeigten und deren UV.-Absorptionsspektrum bis 200 mμ keine selektive Absorption zeigte. Die wenig schwerer eluierbaren Anteile gaben in 24% Ausbeute einen weiteren krist. Stoff (HPS 41), dem wir die hypothetische Formel XVI zuteilen[3]). Die Analysen passten auf die Formel $C_{23}H_{32}O_5$. Tetranitromethan auf Papier gab eine starke Gelbfärbung. Nach dem UV.-Absorptionsspektrum (λ_{max} = 250 mμ, log ε = 4,44; vgl. Kurve XVI in Fig. 10) liegt ein konjugiertes heteroannulares Dien vor. 7,14- und 8,14-Diene

[1]) Vgl. *L. F. Fieser & M. Fieser*, „Natural Products Related to Phenanthrene", 3rd Edit., p. 240 (New York 1949).

[2]) Aufgenommen von Herrn Dr. *P. Zoller* mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrophotometer, Modell 21, mit NaCl-Prisma.

[3]) Es soll später geprüft werden, ob HPS 41 bei der Hydrierung in HPS 35 übergeht.

zeigen ähnliche Absorption[1]), diejenige von 8:14,15-Dienen ist nicht bekannt, dürfte aber ähnlich sein. Nach dem Dehydrierungsergebnis (siehe unten) ist die in XVI angegebene Lage (8:14,15) am wahrscheinlichsten. Das IR.-Absorptionsspektrum in KBr (vgl. Fig. 13) zeigte Banden bei 3550 (sec. HO-), 1730 (Acetat), 1642 (C = C konjugiert) und 1250 cm^{-1} (Acetat). Dehydrierung des Präparates HPS 41 (XVI) mit CrO_3 in Pyridin[2]) gab einen krist. Stoff (HPS 44), der die Formel XIX besitzen könnte. Die Analyse passte auf die Formel $C_{23}H_{30}O_5$.

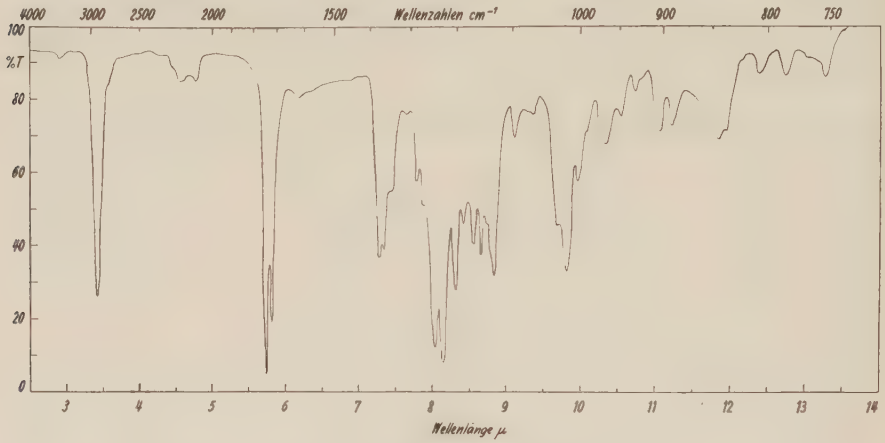


Fig. 12.
IR.-Absorptionsspektrum.
Keton HPS 22 (XX ?). Gesättigte Lösung in CS_2, d = 1,0 mm.
Kompensiert mit 1,0 mm CS_2.
Banden bei: 1740 cm^{-1} ν(C=O) (Estergruppe), 1718 cm^{-1} ν(C=O) (6-Ring-Keton) 1244 und 1225 cm^{-1} ν(C—O) (axiale Acetoxygruppe).

Das UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve XIX in Fig. 10) zeigte ein Maximum bei 300 mμ, log ε = 4,36, was mit dieser Formel verträglich wäre[3]). Der Stoff gab mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung. Er soll später untersucht werden.

---

[1]) *L. Dorfman*, Chem. Rev. **53**, 47 (1953), gibt folgende Werte an: Für 7,14-Diene Max. bei 242-250 mμ und für 8,14-Diene Max. bei 245—250 mμ. 8:14,15-Diene sind nicht mit Sicherheit bekannt (vgl. *O. Wintersteiner & M. Moore*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1507 (1943)). Nach den Regeln von *R. B. Woodward*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1123 (1941); **64**, 76 (1942), sollen sie ein ähnliches Maximum besitzen.

[2]) *G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler & L. H. Sarett*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 422 (1953).

[3]) Steroide mit dem in Formel XIX enthaltenen chromophoren System sind nicht mit Sicherheit bekannt. *H. E. Stavely & G. N. Bollenback*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1285 (1943), beschrieben ein Ergostadien-7-on vom Smp. 176°, dem sie die Formel eines Ergosta-8:14, 9:11-dien-7-ons zuerteilten. Es zeigte λ_{max} = 298 mμ, log ε = 3,36. Das analoge Cholestadien-7-on ist von *O. Wintersteiner & M. Moore*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1507 (1943), beschrieben worden. Es zeigte Smp. 166° und λ_{max} = 297 mμ, log ε = 3,68. *Wintersteiner & Moore* glaubten, dass ein Cholesta-8,14-dien-7-on vorlag. Nach *L. Dorfman*, Chem. Rev. **53**, 47 (1953) (vgl. Diskussion auf S. 74), besitzen diese beiden Stoffe wahrscheinlich die von *Wintersteiner & Moore* vorgeschlagene 8,14-Dien-7-on-Gruppierung, wobei aber die 8:14,15-Dien-7-on-Gruppierung nicht ausgeschlossen werden kann. Unser Dienon HPS 44 zeigte ein Absorptionsmaximum in sehr ähnlicher Lage wie die zwei genannten Stoffe, aber mit merklich höherer Extinktion.

Auch 3-O-Acetyl-tanghinigenin (II) selbst wurde mit $SOCl_2$ in Pyridin umgesetzt, doch liessen sich bisher keine Kristalle erhalten.

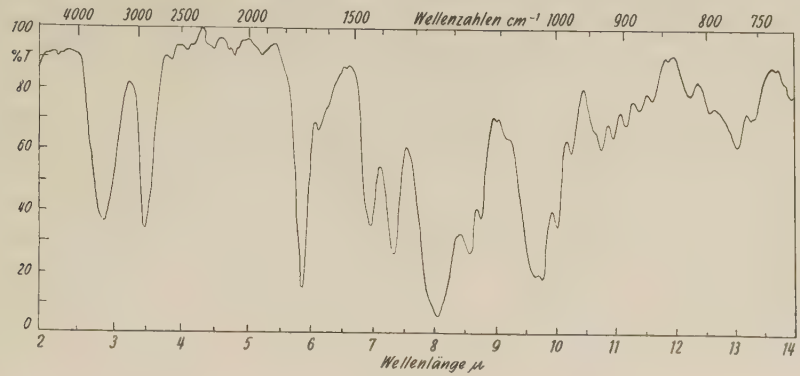


Fig. 13[1]).

IR.-Absorptionsspektrum.

Dienol HPS 41 (XVI ?). 1,59 mg Substanz in 245 mg KBr. Kompensiert mit 260 mg KBr. Durchmesser der KBr-Platte 12 mm.

Banden bei: 3550 cm^{-1} ν(O—H) (Oxygruppe, assoziiert), 1730 cm^{-1} ν(C=O) (Estergruppe), 1642 cm^{-1} ν(C=C), 1245 cm^{-1}, ν(C—O) (Acetylgruppe).

Umsetzung mit Methansulfonylchlorid. Eine sehr eigenartige Reaktion wurde beim Versuch, im Tanghinigenin (I) die 3-ständige HO-Gruppe zu entfernen, beobachtet[2]). Umsetzung von I mit Mesylchlorid in Pyridin gab ein amorphes Mesylat. Beim Erhitzen dieses Stoffes mit NaJ in Aceton trat bereits bei 80° nach einigen Std. praktisch quantitative Abscheidung von Na-Mesylat ein. Das so erhaltene amorphe jodhaltige Material wurde 48 Std. mit Zn in Äthanol-Eisessig bei 20° geschüttelt. In guter Ausbeute wurden dabei farblose Kristalle (Heg 73) erhalten, deren Analyse auf $C_{23}H_{38}O_3$ passte. Es sind somit zwei O-Atome entfernt worden. Der Stoff zeigte im UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve III in Fig. 10) neben dem Maximum des Butenolidrings noch ein zweites hohes Maximum bei ca. 260 mμ, das auf das Vorliegen einer α,β-ungesättigten Ketogruppe deutet. Aus Analogie mit dem folgenden Versuch schlagen wir die hypothetische Formel III vor. Ganz analog reagierte nämlich auch der Oxyester XV. Das daraus bereitete Mesylat kristallisierte ebenfalls nicht. Nach Umsetzung mit NaJ und Reduktion mit Zn wurden aber auch hier farblose Kristalle (HPS 42) erhalten. Wir schlagen für den Stoff die hypothetische Formel XVIII vor. Die Analyse passte auf $C_{21}H_{30}O_3$. Es sind also auch hier insgesamt zwei O-Atome entfernt worden. Das UV.-

[1]) Das IR.-Spektrum, Fig. 13, wurde von Herrn Dr. *P. Zoller* auf einem von *Zbinden, Baldinger, Ganz & Zoller* (vgl. *R. Zbinden, E. Baldinger & E. Ganz*, Helv. phys. Acta **22**, 411 (1949); *R. Zbinden & E. Baldinger*, Helv. phys. Acta **26**, 111 (1953)) gebauten Zweistrahl-IR.-Spektrophotometer aufgenommen.

[2]) Diese Reaktion wurde von Frl. Dr. *H. Hegedüs* ausgeführt.

Absorptionsspektrum (vgl. Kurve XVIII in Fig. 10) zeigte zwei Maxima bei 260 mμ (log ε = 4,00) und bei 318 mμ (log ε = 1,99), was mit einem 8:14-ungesättigten 7-Keton gut verträglich ist[1]). Das IR.-Absorptionsspektrum in CS_2 (vgl. Fig. 14) zeigte Banden bei 1742 cm^{-1} (Ester) und 1689 cm^{-1} (α,β-ungesättigtes 6-Ring-Keton).

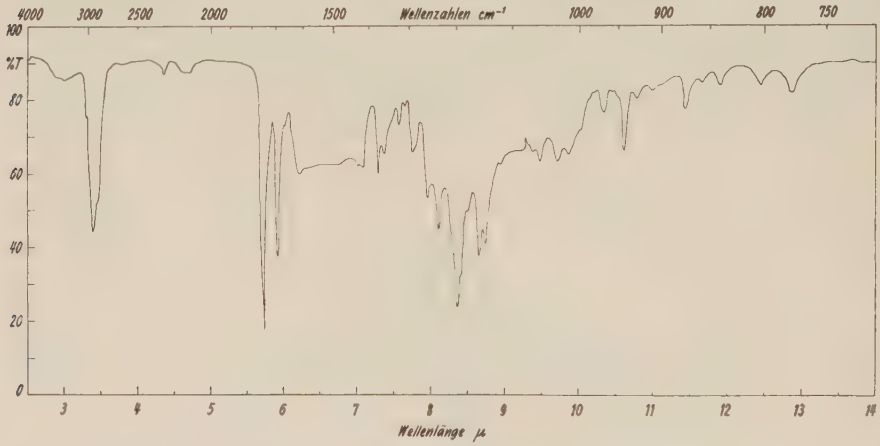


Fig. 14.

IR.-Absorptionsspektrum.

α,β-ungesättigtes Keton HPS 42 (XVIII ?). 0,068-m. Lösung in CS_2, d = 0,2 mm. Kompensiert mit 0,196 mm CS_2.

Banden bei: 1742 cm^{-1} ν(C=O) (Estergruppe), 1689 cm^{-1} ν(C=O) (α,β-ungesättigtes 6-Ring-Keton).

Merkwürdigerweise blieb 3-O-Acetyl-tanghinigenin (II) nicht nur bei der Umsetzung mit Mesylchlorid völlig unverändert, sondern auch bei der weiteren Behandlung mit NaJ und Zn. Die beobachtete Abspaltung der tertiären HO-Gruppe und die Aufsprengung des Oxydrings muss daher mit der Mesylierung usw. der 3-ständigen Oxygruppe irgendwie gekoppelt sein. Auf Erklärungsversuche soll aber verzichtet werden, bis die Struktur des Endproduktes (XVIII ?) bewiesen ist. Als Vorversuch für den Strukturbeweis sollte die Doppelbindung in XVIII abgesättigt werden. Da bei Hydrierung mit Pt vorwiegend Hydrogenolyse[2]) sowie evtl. Bildung des 14β-Derivats[3]) zu erwarten war, wurde die Reduktion mit Li und Alkohol in flüssigem NH_3 durchgeführt, die in allen bisher bekannten Fällen zum thermodynamisch

[1]) 3β-Acetoxy-stigmasten-(8:14)-on-(7) zeigt nach *H. E. Stavely & G. N. Bollenback*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1600 (1943), λ_{max} = 260 mμ, log ε = 3,89, 3β-Acetoxy-ergosten-(8:14)-on-(7) nach denselben Autoren, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1285, 1290 (1943), λ_{max} = 262 mμ, log ε = 4,0, und 3β-Acetoxy-ergostadien-(8:14,22)-on-(7) nach *D. H. R. Barton & G. F. Laws*, J. chem. Soc. **1954**, 52, λ_{max} = 262 mμ, log ε = 4,03.

[2]) *D. H. R. Barton & G. F. Laws*, J. chem. Soc. **1954**, 52.

[3]) Vgl. *C. Djerassi, W. Frick, G. Rosenkranz & F. Sondheimer*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3496 (1953).

stabilsten Isomeren führte[1]). Um die Reduktion der Carboxylgruppe zu vermeiden, haben wir nicht den Ester XVIII reduziert, sondern die daraus durch Verseifung erhaltene Säure (Ätiansäuren werden von Li und Alkohol in NH_3 nicht verändert, während ihre Ester zu Alkoholen reduziert werden). Die freie Säure wurde mit Li und n-Propanol in NH_3 reduziert, dann mit Diazomethan methyliert und mit CrO_3 in Eisessig dehydriert. Chromatographische Reinigung gab einen krist. Keto-ester (HPS 50), dem wir die hypothetische Formel XXI zuteilen. Die Analyse passte auf $C_{21}H_{32}O_3$. Tetranitromethan gab keine Gelbfärbung, und im UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve XXI, Fig. 10) war lediglich zwischen 270 und 300 mμ eine Schulter sichtbar. Das IR.-Absorptionsspektrum in CS_2 (vgl. Fig. 15) zeigte Banden bei 1742 cm^{-1} (Ester) und 1718 cm^{-1} (6-Ring-Keton). Der Stoff war aber eindeutig verschieden vom bekannten 7-Keto-ätiansäure-methylester[2]).

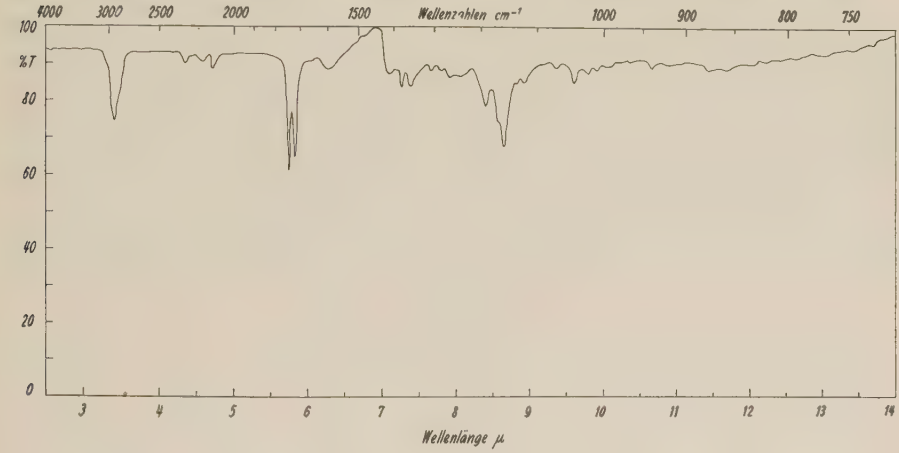


Fig. 15.

IR.-Absorptionsspektrum.

Keton HPS 50 (XXI ?). 0,2 mg Substanz in CS_2, d = 0,2 mm (Mikrozelle). Kompensiert mit 0,196 mm CS_2.

Banden bei: 1742 cm^{-1} ν(C=O) (Estergruppe), 1718 cm^{-1} ν(C=O) (6-Ring-Keton).

Der Vergleich der molekularen Drehungen (Tab. 3) zeigt, dass der Unterschied gegenüber dem normalen 7-Keto-ätiansäure-methylester bei HPS 50 (XXI ?) etwa +183° beträgt, also noch grösser ist als der Unterschied zwischen XXIII (?) gegenüber dem normalen 3,7-Diketo-ätiansäure-methylester (vgl. Tab. 2), wo + 104° gefunden worden ist. Trotzdem könnten HPS 50 (XXI ?) und HPS 22 (= JH 41, XX ?) und somit auch das Diketon XXIII (?) gleich gebaut sein. Die Drehungen von HPS 22 (XX ?) und HPS 50 (XXI ?) (vgl. Tab. 3) wären mit einer solchen Annahme gut verträglich.

[1]) *D. H. R. Barton & C. H. Robinson*, J. chem. Soc. **1954**, 3045, und frühere Lit. daselbst.

[2]) *A. Lardon*, Helv. **30**, 597 (1947).

Tabelle 3.
Vergleich der molekularen Drehungen von HPS 22 und HPS 50 mit Ätiansäure-methylester-Derivaten.

Substanz	$[\alpha]_D$ in Chloroform	$[M]_D$	$\Delta[M]_D$
Präp. HPS 50 (XXII ?)	$+16{,}6^0 \pm 3^0$ [b])	$+\ 55{,}2^0 \pm 9^0$	$+183{,}5^0 \pm 12^0$
7-Keto-ätiansäure-methylester .	$-38{,}6^0 \pm 1^0$ [1])	$-128{,}3^0 \pm 3^0$	
Präp. HPS 22 (XX ?)	$+15{,}8^0 \pm 3^0$ [c])	$+\ 61{,}7^0 \pm 12^0$	$-126{,}9^0 \pm 20^0$
3β-Acetoxy-ätiansäure-methylester	$+50{,}1^0 \pm 2^0$ [2])	$+188{,}6^0 \pm 8^0$	
Präp. HPS 50 (XXI ?)	$+16{,}6^0 \pm 3^0$ [b])	$+\ 55{,}2^0 \pm 9^0$	$-111{,}7^0 \pm 15^0$
Ätiansäure-methylester	$+52{,}7^0 \pm 2^0$ [b])	$+167{,}9^0 \pm 6^0$	

Diskussion der Resultate. Durch die Identität der Präparate HPS 35 und HPS 54 ist das Vorliegen des Steringerüsts im Tanghinin eindeutig bewiesen. Die 3β-Oxy-5β-Konfiguration für Tanghinigenin (I) und die 3α-Oxy-5β-Konfiguration für Epitanghinigenin war bereits auf Grund der Drehungen[a]), speziell der Acetylierungsinkremente[a]), und der biologischen Wirksamkeit[a]) sehr wahrscheinlich geworden. Sie wird durch die oben erwähnte Identität von HPS 35 und HPS 54 endgültig bewiesen. Dementsprechend zeigten alle 3-O-Acetylderivate, die sich von I ableiten (z. B. II, V, VI, X und XX) im IR.-Absorptionsspektrum ein Dublett (in CS_2 bei 1244 cm^{-1} und 1277 cm^{-1}), was nach *Jones* und Mitarbeitern[3]) sowie anderen Autoren[4]) für eine axiale Acetoxygruppe charakteristisch ist. Die Stoffe VIII und XVI gaben dagegen in diesem Bereich nur eine scharfe Bande (in CS_2 bei ca. 1231 cm^{-1}), wie sie der äquatorialen Acetoxygruppe entspricht. Die Anwesenheit einer mit Pyridin-Acetanhydrid bei 30° nicht acetylierbaren HO-Gruppe in II, X und VIII lässt sich aus den IR.-Spektren dieser Stoffe erschliessen. Da diese Stoffe von CrO_3 in Eisessig nicht merklich angegriffen werden, muss es sich um eine tertiäre HO-Gruppe handeln. Dies wird bestätigt durch die Bildung des Ketolactons VI aus V. Das Lacton zeigt dementsprechend im IR. die HO-Bande nicht mehr. Die Bildung des Lactons ist ferner für die *cis*-Stellung der Substituenten an C-14 und an C-17 beweisend. Sie dürften, wie in anderen Fällen β-ständig angeordnet sein, da die 17α-Isomeren biologisch unwirksam sind. Auch im Präparat HPS 35 (XXII ?) ist die β-Stellung der Carbomethoxygruppe sicher.

---

[1]) *A. Lardon*, Helv. **30**, 597 (1947).

[2]) *F. Hunziker & T. Reichstein*, Helv. **28**, 1472 (1945).

[3]) *R. N. Jones, P. Humphries, F. Herling & K. Dobriner*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3215 (1951).

[4]) Vgl. *E. A. Braude & E. S. Waight* in: *W. Klyne*, Progress in Stereochemistry I, 167 (London 1954).

Das fünfte O-Atom des Tanghinigenins muss ätherartig gebunden sein, weil VI keine HO-Gruppe und X keine Ketogruppe enthalten. Die 7α,15α-Stellung scheint am wahrscheinlichsten, weil sie die schwere Abspaltbarkeit der tertiären HO-Gruppe an C-14 erklärt.

Über den Verlauf der Wasserabspaltung mit $SOCl_2$ in Pyridin kann noch nichts Genaues ausgesagt werden. Es ist auch unsicher, ob sie sich ausschliesslich unter Erhaltung oder unter teilweiser Umlagerung des C-Gerüstes vollzieht. In der 3α-Reihe entsteht als erstes fassbares Produkt das Dienol HPS 41, dem wir die hypothetische Formel XVI zuerteilten. Möglicherweise wird HPS 41 (XVI?) bei der Hydrierung in HPS 35 (XXII?) übergeführt, was später geprüft werden soll. Falls dies zutrifft, wäre für HPS 41 das Vorliegen des normalen Steringerüsts bewiesen. Wahrscheinlich entsteht in der 3β-Reihe (aus X) ein dem Präparat HPS 41 (XVI?) analoges Dienol, das bisher nicht kristallisierte, aber bei der Hydrierung unter weitgehender Hydrogenolyse der HO-Gruppe, Absättigung einer Doppelbindung und Isomerisierung zum einfach ungesättigten Produkt HPS 28 (XVII?) führte. Dieser Ester entspricht daher wahrscheinlich dem Präparat HPS 35 (XXII?) der 3α-Reihe. Die Bildung des gesättigten Ketons HPS 22 (XX) als Nebenreaktion könnte als Umlagerung des Dienols mit anschliessender Hydrierung gedeutet werden.

Für fünf bekannte Ester haben wir die spezifische Drehung bestimmt, da wir sie als Vergleich benötigten und in der Literatur keine ausreichenden Angaben finden konnten.

Tabelle 4.

Spez. Drehungen bekannter Ester.

Substanz	Smp.	$[\alpha]_D$ in Chf	c
3α-Acetoxy-ätiansäure-methylester[1])	121—122°	$[\alpha]_D^{22} = +75{,}9° \pm 0{,}6°$	3,740
Ätiansäure-methylester[2])	97—100°	$[\alpha]_D^{28} = +52{,}7° \pm 1{,}5°$	1,575
3-Keto-ätiansäure-methylester[3]) .	151—152°	$[\alpha]_D^{23} = +70{,}0° \pm 2°$	0,957
3-Keto-5α-ätiansäure-methylester[3])[4]).	183—184°	$[\alpha]_D^{23} = +71{,}2° \pm 2°$	1,250
3α-Acetoxy-cholansäure-methylester[5])	134—135°	$[\alpha]_D^{24} = +42{,}2° \pm 1°$	2,059

[1]) *J. Sawlewicz & T. Reichstein*, Helv. **20**, 949 (1937).

[2]) *H. Wieland, O. Schlichting & R. Jacobi*, Z. physiol. Chem. **161**, 80 (1926); *D. H. R. Barton & W. Klyne*, Chemistry and Ind. **26**, 755 (1948), gaben $[M]_D = +168°$ (in Chf) an.

[3]) *M. Steiger & T. Reichstein*, Helv. **20**, 1040 (1937).

[4]) *C. Djerassi & C. R. Scholz*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2404 (1947), fanden Smp. 181—182°, $[\alpha]_D^{22} = +71{,}8°$ (in Chf).

[5]) *L. F. Fieser & S. Rajagopalan*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5530 (1950), fanden Smp. 133—134°, $[\alpha]_D^{25} = +45° \pm 2°$ (in Dioxan).

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° etwa ± 2°, darüber etwa ± 3°. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 70° und 0,02 Torr getrocknet, zur Analyse 5 Std. bei 100° und 0,01 Torr über P_2O_5, mit Einwaage im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chf-Ae-(1:3), Waschen mit verd. HCl (bei CrO_3-Oxydation mit 2-n. H_2SO_4), Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum. Alle Chromatographien wurden nach der Durchlaufmethode[1]) an alkalifreiem Al_2O_3[2]) durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch frisch destilliert. Reaktion auf überschüssiges CrO_3: 0,03 cm³ Reaktionslösung wurden im Glühröhrchen mit 2 Tropfen 2-n. H_2SO_4, 4 Tropfen Äther und 1 Tropfen 30-proz. H_2O_2 versetzt. Bei Anwesenheit von 20 – 30 γ CrO_3 lässt sich nach Umschütteln eine Blaufärbung des Äthers feststellen.

Tetranitromethan-Reaktion auf Papier: Die Substanz wurde in möglichst wenig Chloroform gelöst auf ein Stück Filterpapier (*Whatman No. 1*) aufgetragen. Nach Verdunsten des Chloroforms wurde auf die gleiche Stelle ein Tropfen Tetranitromethan aufgetropft. Bei positiver Reaktion bildet sich sofort ein gelber Ring. Ungesättigte Stoffe waren mit 50 γ sicher nachweisbar; mit einiger Übung genügen bereits 10 γ. Im folgenden werden die nachstehenden Abkürzungen benützt: Ae = Äther, Al = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Chf = Chloroform, Me = Methanol, Pe = Petroläther.

Ketol V. 3 g 3-O-Acetyl-tanghinigenin (II) vom Smp. 240—242° wurden nach der früher beschriebenen Methode[3]) mit Ozon abgebaut und gaben 3,33 g neutrales Rohprodukt sowie 20 mg saure Anteile. Das neutrale Rohprodukt gab nach Verseifung mit $KHCO_3$ in wässerigem Methanol wenig saure und 2,48 g neutrale Anteile (rohes Ketol V). Aus An-Ae 1,5 g farblose Blättchen, Smp. 165—174°, $[\alpha]_D^{22} = +6{,}6° \pm 2°$ (c = 1,137 in Chf).

$C_{23}H_{34}O_6$ (406,50) Ber. C 67,95 H 8,43% Gef. C 67,75 H 8,65% (OAB)

Alkalische Silberdiamminlösung wurde bei 20° rasch und stark reduziert. Tetranitromethan gab keine Färbung. UV.-Absorptionsspektrum s. Kurve V in Fig. 1, IR.-Absorptionsspektrum s. Fig. 5.

3 β-Acetoxy-säure IX. 2,07 g Ketol V (Kristalle vom Smp. 165—174° und Mutterlaugen) wurden wie früher beschrieben[4]) mit HJO_4 abgebaut. Sie gaben 0,3 g neutrale Anteile (diese dienten für eine neue Ozonisierung) und 1,75 g rohe Säure IX. Aus An-Pe 1,41 g farblose, zu Drusen vereinigte Prismen, Smp. 219—221°, $[\alpha]_D^{24} = -1{,}3° \pm 2°$ (c = 1,514 in Chf).

$C_{22}H_{32}O_6$ (392,47) Ber. C 67,32 H 8,22% Gef. C 67,47 H 8,24% (OAB)

Die Säure wurde auch in einer bei 160—161° schmelzenden Modifikation erhalten, die sich in die hochschmelzende Form umlagern liess.

3 β-Acetoxy-methylester X. 1,70 g Säure IX (Kristalle und Mutterlaugen) wurden in wenig Me mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert. Der rohe Ester X (1,79 g) wurde mit 5 cm³ Acetanhydrid und 10 cm³ abs. Pyridin 48 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 1,89 g rohes Neutralprodukt. Zur Reinigung wurde an 55 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Be und Be-Chf-(1:1) eluierten Anteile (1,45 g) gaben aus Ae-Pe 1,32 g farblose Nadeln, Smp. 136—145°. Umkristallisieren

[1]) *T. Reichstein & C. W. Shoppee*, Disc. Faraday Soc. Nr. 7, **1949**, 305.

[2]) *J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein*, Helv. **27**, 1292, Fussnote 2 (1944), aber bei 185° reaktiviert.

[3]) *K. Meyer*, Helv. **30**, 1976 (1947).

[4]) Vgl. analoge Reaktion bei *K. Meyer*, Helv. **30**, 1976 (1947).

lieferte Nadeln, Smp. 147—148°, $[\alpha]_D^{24} = +21{,}9^0 \pm 2^0$ (c = 0,9602 in Chf). Trocknung zur Analyse 48 Std. bei 21°.

$C_{23}H_{34}O_6$ (406,50) Ber. C 67,95 H 8,43% Gef. C 68,06 H 8,42% (OAB)

Tetranitromethan gab keine Gelbfärbung. Reduktionsprobe: negativ. UV.-Absorptionsspektrum s. Kurve X in Fig. 1, IR.-Absorptionsspektrum s. Fig. 2.

Ketolacton VI[1]). 300 mg Ketol V vom Smp. 168 170° wurden in 5 cm³ Eisessig mit 9 cm³ 2-proz. CrO_3-Eisessig-Lösung (entspr. 180 mg CrO_3) versetzt und 16 Std. bei 20° stehengelassen, worauf noch CrO_3 nachweisbar war. Es wurde mit 1 cm³ Methanol versetzt und noch 6 Std. stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 190 mg neutrale Anteile und 90 mg rohe Säure IX. Letztere gab 73 mg reine Kristalle IX, Smp. 218—220°, $[\alpha]_D^{21} = +1{,}04 \pm 2^0$ (c = 0,9612 in Chf); Methylester, Smp. 145—147° (Mischprobe).

Die 190 mg Neutralstoff gaben aus An-Ae 94 mg farblose Blättchen, Smp. 280—282°, $[\alpha]_D^{22} = -80{,}4^0 \pm 2^0$ (c = 1,057 in Chf).

$C_{23}H_{30}O_6$ (402,47) Ber. C 68,63 H 7,51% Gef. C 68,70 H 7,67% (OAB)

Tetranitromethan gab keine Färbung. Alkalische Silberdiamminlösung wurde bei 20° langsam reduziert. UV.-Absorptionsspektrum s. Kurve VI in Fig. 1. IR.-Absorptionsspektrum Fig. 6.

3α-Acetoxy-ester VIII. 1,28 g 3-O-Acetyl-3-epitanghinigenin (IV) vom Smp. 220—226° wurden wie oben abgebaut und gaben 1,03 g rohes Ketol (analog V, aber 3α-Konfiguration). Die Oxydation gab 0,995 g amorphe Säure (analog VIII, aber COOH). Diese gab mit Diazomethan 1,03 g rohen Ester VIII, der mit Pyridin-Acetanhydrid nachacetyliert wurde. Das Rohprodukt (1,09 g) gab aus Ae-Pe 666 mg farblose Nadeln, Smp. 133—137°. Die Mutterlaugenrückstände (385 mg) wurden an 11,5 g Al_2O_3 chromatographiert; man erhielt noch 99 mg Kristalle, Smp. 134—136°. Zur Analyse wurde aus Ae-Pe umkristallisiert und im Molekularkolben bei 0,01 Torr und 125° sublimiert. Farblose Nadeln, Smp. 138 140°, $[\alpha]_D^{21} = +40{,}0^0 \pm 2^0$ (c = 1,175 in Chf). Zur Analyse Trocknung 2 Tage über P_2O_5 bei 20°.

$C_{23}H_{34}O_6$ (406,50) Ber. C 67,95 H 8,43% Gef. C 68,23 H 8,35% (*A. P.*)

Tetranitromethan gab keine Gelbfärbung. Reduktionsprobe: negativ. IR.-Absorptionsspektrum s. Fig. 3.

3β-Oxysäure XIV. a) *Aus Acetoxy-säure IX.* 55 mg 3β-Acetoxy-säure IX vom Smp. 215—218° wurden in 2,5 cm³ Methanol gelöst, mit 55 mg KOH in wenig Wasser versetzt und 16 Std. bei 20° stehengelassen. Nach Zusatz von 2 cm³ Wasser wurde das Methanol im Vakuum entfernt, die wässerige Lösung bei 0° mit HCl bis zur eben kongosauren Reaktion versetzt und mit Chf ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 45 mg farblosen Rückstand. Aus Chf-Ae 37 mg farblose Prismen, Smp. 232—234°.

$C_{20}H_{30}O_5$ (350,44) Ber. C 68,54 H 8,63% Gef. C 68,62 H 8,65% (*A. P.*)

b) *Aus Acetoxy-methylester X.* 100 mg 3β-Acetoxy-methylester X vom Smp. 147 148° wurden in 5 cm³ Methanol mit 100 mg KOH in 0,5 cm³ Wasser 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung wie bei a) gab 88 mg rohe Säure. Aus Chf-Ae 65 mg farblose Prismen, Smp. 232 234°, $[\alpha]_D^{21} = -4{,}1^0 \pm 2^0$ (c = 0,9814 in Methanol). Die Mischprobe mit Präparat a) schmolz gleich.

$C_{20}H_{30}O_5$ (350,44) Ber. C 68,54 H 8,63% Gef. C 68,44 H 8,71% (OAB)

3β-Oxy-methylester XV und Reacetylierung. a) *Aus Oxy-säure XIV, Präparat a.* 2,2 g Oxy-säure XIV (Präparat a) vom Smp. 220—225° wurden in wenig Me mit ätherischer Diazomethan-Lösung methyliert. Das neutrale Rohprodukt (2,25 g) gab aus Ae-Pe 1,9 g Ester XV in farblosen, zu Drusen vereinigten Prismen, Smp. 90—105°. Der Ester wurde im Molekularkolben bei 0,01 Torr und 130 150° Badtemperatur destilliert. Aus Ae-Pe Drusen, Smp. 102 108°, $[\alpha]_D^{24} = +15{,}2^0 \pm 2^0$ (c = 1,385 in Chf).

$C_{21}H_{32}O_5$ (364,47) Ber. C 69,20 H 8,85% Gef. C 69,14 H 9,00% (OAB)

37 mg roher Oxy-ester XV wurden mit 0,5 cm³ abs. Pyridin und 0,25 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 40 mg neutrales Rohprodukt. Aus Ae-Pe 35 mg farblose Prismen, Smp. 145—147°. Die Mischprobe mit dem Ester X schmolz ebenso.

b) *Aus Präparat b.* 78 mg Oxy-säure XIV (Präparat b) gaben wie oben 79 mg rohen Oxyester XV. Dieser wurde direkt acetyliert und lieferte 85 mg neutrales Rohprodukt. Aus Ae-Pe 77 mg farblose feine Prismen, Smp. 143—147°. Die Mischprobe mit X gab keine Depression.

3α-Oxy-methylester VII. a) *Durch saure Verseifung.* 80 mg 3α-Acetoxy-methylester VIII vom Smp. 131—135° wurden in 6 cm³ Me, das 1% HCl-Gas enthielt, 14 Std. bei 20° stehengelassen. Nach Zusatz von 5 cm³ Wasser wurde das Me im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Chf-Ae (1:3) ausgeschüttelt. Die gewaschenen und getrockneten Auszüge gaben 75 mg Rohprodukt, das an 2,2 g Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die mit Ae eluierten Anteile (26 mg) gaben aus Ae-Pe 15 mg farblose Nadeln, Smp. 130—135°, nach Mischprobe identisch mit Ausgangsmaterial. Die mit Ae-Chf eluierten Anteile (36 mg) gaben aus Ae-Pentan 18 mg schlecht kristallisierenden Oxyester VII, Smp. 77—79°.

b) *Durch alkalische Verseifung.* 25 mg 3α-Acetoxy-methylester VIII vom Smp. 133—136° wurden wie bei XIV beschrieben verseift. Es wurden praktisch keine neutralen Anteile erhalten. Die rohe Säure (19 mg) kristallisierte nicht. Sie wurde mit Diazomethan methyliert. Das Rohprodukt (20 mg) gab aus Ae-Pentan 11 mg farblose Prismen, Smp. 78—80°, $[\alpha]_D^{25} = +28{,}3^0 \pm 2^0$ (c = 0,9179 in Chf). Die Mischprobe mit Präparat a) schmolz gleich.

Reacetylierung von 3α-Oxy-ester VII. 30 mg Oxy-ester VII vom Smp. 77—79° wurden wie oben acetyliert. Das neutrale Rohprodukt (34 mg) gab aus Ae-Pentan 22 mg farblose Nadeln, Smp. 135—137°. Die Mischprobe mit dem Ester VIII schmolz gleich.

3-Keto-ester XI. a) *Aus 3β-Oxy-ester XV.* 70 mg amorpher Oxy-ester XV in 3 cm³ Eisessig wurden im Laufe von 4 Std. bei 20° mit insgesamt 1 cm³ 2-proz. CrO_3-Eisessig-Lösung versetzt und anschliessend 2 Std. stehengelassen, worauf noch CrO_3 nachweisbar war. Nach Zugabe von 0,2 cm³ Me wurde noch 14 Std. stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 66 mg neutrales Rohprodukt, das an Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die mit Be-Chf-(9:1) eluierten Anteile (46 mg) gaben aus Ae-Pentan 25 mg farblose Prismen mit Doppel-Smp. 76—77° → 114—116°, $[\alpha]_D^{25} = +12{,}8^0 \pm 2^0$ (c = 1,251 in Chf). Zur Analyse Trocknung 3 Std. bei 70°.

$C_{21}H_{30}O_5$ (362,45) Ber. C 69,58 H 8,34% Gef. C 69,29 H 8,31% (OAB)

UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve XI in Fig. 1. IR.-Absorptionsspektrum siehe in Fig. 8.

b) *Aus 3α-Oxy-ester VII.* 25 mg 3α-Oxy-ester VII vom Smp. 65—75° wurden wie oben oxydiert. Das neutrale Rohprodukt (21 mg) gab aus Ae-Pentan (Impfen) 11 mg farblose Prismen, Doppel-Smp. 78—80° → 113—117°. Die Mischprobe mit Präparat a) schmolz gleich.

Hydrierungsversuch von 3α-Acetoxy-ester VIII unter Normaldruck. 50 mg 3α-Acetoxy-ester VIII vom Smp. 134—136° wurden in 2,5 cm³ reinstem Eisessig mit 25 mg $PtO_2.H_2O$ 24 Std. in H_2-Atmosphäre bei 20° geschüttelt. Das Rohprodukt (50 mg) gab aus Ae-Pe 44 mg Ausgangsmaterial, Smp. 132—136° (Misch-Smp. ebenso).

Ungesättigter Ester HPS 25 (XII). 225 mg 3α-Acetoxy-ester vom Smp. 133—136° wurden in 10 cm³ reinstem Eisessig mit 200 mg $PtO_2.H_2O$ im Glaseinsatz eines Drehautoklavs 18 Std. bei 100° und 120 Atü hydriert. Das neutrale Rohprodukt (230 mg) wurde an 6,9 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Pe-Be-(1:1) eluierten Anteile (45 mg) gaben aus Ae-Pentan 15 mg HPS 25 (XII) in farblosen Prismen, Smp. 132—134°, $[\alpha]_D^{25} = +140{,}4^0 \pm 2^0$ (c = 1,012 in Chf). Zur Analyse wurde bei 12 Torr kurz geschmolzen.

$C_{23}H_{32}O_4$ (372,47) Ber. C 74,16 H 8,66% Gef. C 73,98 H 9,04% (*A. P.*)
$C_{23}H_{34}O_4$ (374,50) Ber. „ 73,76 „ 9,15%

Tetranitromethan gab eine deutliche Gelbfärbung. UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve XII in Fig. 9. 3α-Acetoxy-ätiansäure-methylester[1]) zeigt Smp. 121—122° und $[\alpha]_D^{22} = +75{,}9^0 \pm 1^0$ (in Chf), Misch-Smp. 122—133°.

Der Stoff blieb bei einem Acetylierungsversuch unverändert. 10,4 mg wurden mit 10 mg PtO_2 in 2 cm³ Eisessig unter analytischen Bedingungen[2]) hydriert. Die H_2-Aufnahme betrug nur 0,04 cm³. Das Rohprodukt (10,4 mg) gab aus Ae-Pentan 7,5 cm³ Prismen, Smp. 130—134°. Misch-Smp. mit Ausgangsmaterial gleich.

10,2 mg Subst. HPS 25 (XII) regeneriert von obiger Hydrierung wurden in 2 cm³ Eisessig, 0,01 cm³ konz. HCl und 15 mg PtO_2 5 Std. in H_2-Atmosphäre bei 70—80° geschüttelt. H_2-Aufnahme 0,04 cm³. Das Rohprodukt (10,3 mg) gab aus Ae-Pentan 8 mg Kristalle, Smp. 130—131°. Tetranitromethan gab eine deutliche Gelbfärbung. Die Mischprobe mit Ausgangsmaterial schmolz gleich, doch war das UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve XII b in Fig. 9) verschieden. Anstatt des Maximums bei 244 mμ (log ε = 3,35) war ein solches bei 205 mμ, log ε = 3,95, sichtbar.

Druckhydrierung des 3β-Acetoxy-esters X. 200 mg 3β-Acetoxy-ester X vom Smp. 143—145° wurden in 5 cm³ reinstem Eisessig mit 100 mg $PtO_2 \cdot H_2O$ und 0,09 cm³ 60-proz. $HClO_4$ in einem Drehautoklav 3 Std. bei 100° und 80 Atü hydriert. Das neutrale Rohprodukt (170 mg) wurde an 5,1 g Al_2O_3 chromatographiert; keine der Fraktionen kristallisierte.

Die Fraktionen 1—6 (82 mg eluiert mit Pe-Be-(9:1) bis —(1:1)) wurden mit KOH in Methanol heiss verseift. Die rohe Säure (76 mg) wurde mit Diazomethan methyliert und der rohe Methylester mit CrO_3 in Eisessig dehydriert. Der so erhaltene Ketoester gab auch nach Chromatographie an Al_2O_3 keine Kristalle.

Ganz analog wurden die Fraktionen 7—11 (38 mg) und 12—20 (64 mg) behandelt. Es konnten ebenfalls keine Kristalle erhalten werden.

Triol HPS 21 (XIII). 82 mg 3β-Acetoxy-ester X vom Smp. 136—143° in 10 cm³ abs. Äther wurden in die siedende Suspension von 100 mg $LiAlH_4$ in 5 cm³ abs. Ae eingetropft. Nach zweistündigem Kochen wurde mit feuchtem Ae versetzt, abgekühlt und mit verd. H_2SO_4 bis zur knapp kongosauren Reaktion versetzt. Die wässerige Phase wurde noch dreimal mit Ae ausgeschüttelt. Die mit Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben 60 mg neutrales Rohprodukt. Aus An-Ae 44 mg farblose Prismen, Smp. 202—204°, $[\alpha]_D^{25} = -8{,}1^0 \pm 2^0$ (c = 1,037 in Methanol). Tetranitromethan gab keine Färbung.

$C_{20}H_{32}O_4$ (336,45) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,27 H 9,67% (OAB)

Dehydrierung. 26 mg Triol HPS 21 (XIII) vom Smp. 190—200° wurden in 2 cm³ Eisessig bei 20° portionsweise mit total 0,6 cm³ 2-proz. CrO_3-Eisessig-Lösung versetzt und zum Schluss noch 2 Std. stehengelassen. Dann wurde mit 0,1 cm³ Me versetzt und noch 16 Std. stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab keine neutralen Anteile, sondern 28 mg rohe Säure, die nicht kristallisierte. Methylierung mit Diazomethan gab 30 mg rohen Methylester, der an Al_2O_3 chromatographiert wurde. Auch nach Impfen mit Keto-ester XI wurden keine Kristalle erhalten. Das verbliebene Material (25 mg) wurde in 0,5 cm³ Eisessig mit 0,4 cm³ 2-proz. CrO_3-Eisessig-Lösung 4 Std. bei 20° stehengelassen, worauf noch CrO_3 nachweisbar war. Es wurde mit 0,1 cm³ Me versetzt und noch 14 Std. stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 17 mg Neutralprodukt. Aus Ae-Pentan 7 mg Prismen, mit Doppel-Smp. 76—79°/115—117°. Die Mischprobe mit Präparat HPS 26 (XI) schmolz gleich.

Ungesättigter Ester HPS 28 (XVII?) und gesättigter Keto-ester HPS 22 (XX?) aus X. a) *Wasserabspaltung mit $POCl_3$. Versuch bei 80°.* 100 mg 3β-Acetoxy-ester X vom Smp. 143—145° wurden in 2 cm³ abs. Pyridin gelöst, bei 0° mit 0,5 cm³ frisch dest. $POCl_3$ versetzt und eingeschmolzen 16 Std. auf 80° erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Eis zerlegt, mit verd. H_2SO_4 bis zur kongosauren Reaktion versetzt und mit Ae ausgeschüttelt. Die mit verd. Sodalösung und Wasser gewaschenen und über

[1]) *J. Sawlewicz & T. Reichstein*, Helv. **20**, 949 (1937).

[2]) Apparatur nach *N. Clauson-Kaas & F. Limborg*, Acta chem. scand. **1**, 884 (1947).

Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 94 mg neutrales Rohprodukt. Aus Ae-Pe 75 mg krist. Ausgangsmaterial X, Smp. 140—145°, Misch-Smp. ebenso.

Versuch bei 130°. 615 mg 3β-Acetoxy-ester X vom Smp. 140—145° wurden in 15 cm³ abs. Pyridin gelöst, mit 4 cm³ frisch dest. $POCl_3$ vermischt und eingeschmolzen 1 Std. auf 130° erhitzt. Aufarbeitung wie oben gab 386 mg neutrales Rohprodukt als braunes Öl. Es wurde an 11,5 g Al_2O_3 chromatographiert, wobei keine Fraktion kristallisierte. Die mit Pe-Be-(1:1), reinem Benzol und Be-Chf-(1:1) eluierten Anteile (186 mg) wurden als Teil A, die mit Chf eluierten Anteile (182 mg) als Teil B bezeichnet.

186 mg Teil A wurden in 10 cm³ Eisessig mit 80 mg PtO_2, H_2O 3 Std. bei 20° hydriert (H_2-Aufnahme ca. 3 Mol.). Das Rohprodukt wurde an 5,6 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Pe-Be-(1:1) eluierten Anteile (31 mg) gaben aus Methanol bei −10° 8 mg ungesättigten Ester HPS 28 (XVII?), Smp. 123—125°, $[\alpha]_D^{27} = +79{,}1° \pm 4°$ (c = 0,5335 in Chf). Nach Mischprobe identisch mit Präparat aus $SOCl_2$-Versuch (siehe unten). Tetranitromethan gab eine deutliche Gelbfärbung. 3β-Acetoxy-ätiansäure-methylester[1]) zeigt Smp. 128—129°, $[\alpha]_D^{12} = +50{,}1° \pm 2°$ (in Chf). Die Mischprobe schmolz bei 107—118°.

Die anderen Fraktionen des Chromatogramms gaben keine Kristalle.

182 mg Teil B wurden in 12 cm³ Eisessig mit 100 mg $PtO_2 \cdot H_2O$ 8 Std. bei 22° hydriert (H_2-Aufnahme ca. 2 Mol.). Das Rohprodukt (187 mg) wurde an 6,0 g Al_2O_3 chromatographiert. Lediglich die mit Be eluierten Anteile (32 mg) gaben aus Äther-Pentan Kristalle, 18 mg gesättigtes Keton HPS 22 (XX?), Smp. 139—141°, $[\alpha]_D^{26} = +15{,}7° \pm 4°$ (c = 0,4459 in Chf).

UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve XX in Fig. 9. IR.-Absorptionsspektrum siehe Fig. 12. Die Mischprobe mit Präparat JH 41 von *Helfenberger & Reichstein*[c]) (Formel XXIII der damaligen Arbeit) schmolz gleich.

Alle amorphen Anteile der beiden Chromatogramme (hydrierte Teile A und B) wurden vereinigt (285 mg), in 3 cm³ Eisessig mit total 4 cm³ 2-proz. CrO_3-Eisessig-Lösung behandelt und 6 Std. stehengelassen. Aufarbeitung wie bei XIII gab 55 mg saure und 221 mg neutrale Anteile. Letztere wurden an Al_2O_3 chromatographiert, gaben aber keine Kristalle.

b) *Wasserabspaltung mit $SOCl_2$.* 200 mg 3β-Acetoxy-ester X vom Smp. 140—145° wurden in 1,5 cm³ abs. Pyridin gelöst, unter H_2O-Ausschluss bei −15° mit 0,18 cm³ reinstem $SOCl_2$ versetzt und 17 Std. bei 0° stehengelassen. Dann wurde auf Eis gegossen und mit Chf-Ae-(1:3) ausgeschüttelt. Die mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 142 mg neutrales Rohprodukt als gelbes Öl. Es wurde in 6 cm³ Eisessig mit 70 mg PtO_2, H_2O 7 Std. bei 20° hydriert (H_2-Aufnahme ca. 2,6 Mol.). Das rohe, farblose Hydrierungsprodukt (132 mg) wurde an 3,9 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Pe-Be-(4:1) eluierten Anteile (86 mg) gaben aus Me bei −10° 38 mg reinen ungesättigten Ester HPS 28 (XVII?) vom Smp. 123—125° und 23 mg wenig tiefer, bei 115—122° schmelzende Kristalle. Das reine Material zeigte $[\alpha]_D^{25} = +80{,}2° \pm 2°$ (c = 1,322 in Chf). Trocknung zur Analyse 1½ Std. bei 50°.

$C_{23}H_{34}O_4$ (374,50) Ber. C 73,76 H 9,15% Gef. C 73,70 H 9,07% (*A. P.*)

Tetranitromethan gab eine deutliche Gelbfärbung. UV.-Absorptionsspektrum s. Kurve XVII in Fig. 9. Die Mischprobe mit dem Präparat aus $POCl_3$-Versuch schmolz gleich.

Die weiteren bei der Chromatographie erhaltenen Fraktionen gaben keine Kristalle.

Wasserabspaltung am 3-O-Acetyl-tanghinigenin. 200 mg 3-O-Acetyltanghinigenin (II) vom Smp. 241—243° wurden in 1,5 cm³ abs. Pyridin mit 0,2 cm³ reinstem $SOCl_2$ wie oben behandelt. Erhalten wurden 133 mg neutrales Rohprodukt, das auch nach Chromatographie an Al_2O_3 nicht kristallisierte.

Dienol HPS 41 (XVI?). 150 mg 3α-Acetoxy-ester VIII vom Smp. 132—136° wurden in 1,5 cm³ abs. Pyridin wie oben mit 0,15 cm³ reinstem $SOCl_2$ behandelt. Das

---

[1]) *F. Hunziker & T. Reichstein*, Helv. **28**, 1472 (1945).

neutrale Rohprodukt (120 mg) wurde an 4,0 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Be eluierten Anteile (28 mg) gaben aus Ae-Pentan 3 mg Nebenprodukt HPS 43 in farblosen Prismen, Smp. 213—214° (nicht untersucht). Die mit Be-Chf-(9:1) und -(4:1) eluierten Anteile (68 mg) gaben aus An-Ae 35,5 mg Dienol HPS 41 in farblosen Prismen, Smp. 172—174°, $[\alpha]_D^{20} = +270{,}5^0 \pm 2^0$ (c = 0,9612 in Chf). Trocknung zur Analyse 2 Std. bei 50°.

$C_{23}H_{32}O_5$ (388,49) Ber. C 71,10 H 8,30% Gef. C 71,52 H 8,09% (OAB)

Tetranitromethan gab eine starke Gelbfärbung. UV.-Absorptionsspektrum s. Kurve XVI in Fig. 10. IR.-Absorptionsspektrum s. Fig. 13.

Ungesättigter Ester HPS 35 (XXII ?). 317 mg 3α-Acetoxy-ester VIII vom Smp. 130—135° wurden wie oben mit $SOCl_2$ in abs. Pyridin behandelt. Das neutrale, gelbe Rohprodukt (305 mg) wurde in 10 cm³ Eisessig mit 300 mg PtO_2, H_2O 22 Std. bei 20° hydriert. Das farblose neutrale Hydrierungsprodukt (262 mg) wurde an 7,8 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Pe-Be-(9:1) und -(4:1) eluierten Anteile (96 mg) gaben aus Me bei −10° 58 mg Subst. HPS 35 (XXII ?) in farblosen Prismen, Smp. 125—127°, $[\alpha]_D^{22} = +97{,}1^0 \pm 2^0$ (c = 1,177 in Chf), $[\alpha]_D^{26} = +93{,}6^0 \pm 2^0$ (c = 1,079 in Chf), $[\alpha]_D^{26} = +94{,}1^0 \pm 2^0$ (c = 1,052 in Chf).

$C_{23}H_{34}O_4$ (374,50) Ber. C 73,76 H 9,15% Gef. C 73,59 H 9.30% (OAB)

Tetranitromethan gab eine deutliche Gelbfärbung. UV.-Absorptionspektrum s. Kurve XXII in Fig. 9. IR.-Absorptionsspektrum s. Kurve 1, Fig. 11. 3α-Acetoxy-ätiansäure-methylester[1]) zeigt Smp. 121—122°, $[\alpha]_D^{22} = +75{,}9^0 \pm 0{,}6^0$ (c = 3,740 in Chf); die Mischprobe schmolz bei 121—123°. Die zwei Ester scheinen demnach isomorph zu sein.

Dienon HPS 44 (XIX ?). 40 mg Dienol HPS 41 (XVI ?) vom Smp. 168—174° wurden in 2 cm³ Pyridin gelöst zu einer Suspension von 100 mg CrO_3 in 1 cm³ Pyridin gegeben und 7 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurde mit Eis zerlegt und mit Chf-Ae-(1:3) ausgeschüttelt. Die mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben 41 mg neutrales Rohprodukt, das an 1,2 g Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die mit Benzol und Be-Chf-(9:1) eluierten Anteile (25 mg) gaben nach Sublimation bei 0,01 Torr und 130—140° aus Aceton-Äther 14 mg farblose lange Spiesse, Smp. 180—190°, $[\alpha]_D^{26} = +341{,}8^0 \pm 3^0$ (c = 0,8484 in Chf). Trocknung zur Analyse 12 Std. bei 21°.

$C_{23}H_{30}O_5$ (386,47) Ber. C 71,48 H 7,82% Gef. C 71,51 H 7,99% (OAB)

Tetranitromethan gab eine deutliche Gelbfärbung. UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve XIX in Fig. 10.

Ungesättigtes Keton (III ?) aus Tanghinigenin[2]). 121 mg Tanghinigenin (I) vom Doppel-Smp. 185—188°/196—198° wurden bei 0,01 Torr getrocknet, in 4 cm³ abs. Pyridin gelöst, bei 0° mit 0,4 cm³ Methansulfonsäurechlorid versetzt, 2 Std. bei 0° und 17 Std. bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung mit Chf-Ae-(1:3) gab 147 mg neutrales Rohprodukt, das nicht kristallisierte. Es wurde mit 145 mg NaJ in 3 cm³ Aceton eingeschmolzen 6 Std. auf 80° erwärmt, wobei die Abscheidung von Kristallen bereits nach 5 Min. begann. Nach Erkalten wurde filtriert und mit Aceton und Äther gewaschen. Das Filtrat gab nach üblicher Aufarbeitung (zusätzliches Waschen mit $Na_2S_2O_3$-Lösung) 120 mg neutrales Rohprodukt als hellbraunen Sirup (J-haltig). Dieses Material wurde in 20 cm³ Äthanol gelöst, mit 1,5 cm³ Eisessig und 0,6 g Zinkwolle, die vorher mit verd. HCl angeätzt und mit Wasser und Alkohol gewaschen war, versetzt und 32 Std. bei 20° geschüttelt. Filtration und übliche Aufarbeitung (mit zusätzlichem Waschen mit $Na_2S_2O_3$-Lösung) gab 87 mg neutrales Rohprodukt[3]), das frei von Schwefel und Jod war. Es wurde an 2,7 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Be eluierten Fraktionen 1—4 (48 mg) gaben

[1]) *J. Sawlewicz & T. Reichstein*, Helv. **20**, 949 (1937).

[2]) Dieser Versuch wurde von Frl. Dr. *H. Hegedüs* ausgeführt.

[3]) In der wässerigen Phase war J-Ion leicht nachweisbar.

aus Aceton-Äther 28 mg farblose Blättchen, Smp. 164—170°. Umkristallisieren gab 23 mg Subst. Heg 73 vom Smp. 175—181°, $[\alpha]_D = -104{,}4° \pm 3°$ (c = 0,6974 in Aceton).

$C_{23}H_{30}O_3$ (354,47) Ber. C 77,93 H 8,15% Gef. C 78,64 H 8,26% (OAB)

Tetranitromethan gab keine Gelbfärbung. UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve III in Fig. 10. Färbung mit 84-proz. H_2SO_4: beige (0′), schmutziggrün (1½ Std.), verblasst nach 6 Std.

Vergleichsversuche mit 3-O-Acetyl-tanghinigenin (II). 100 mg 3-O-Acetyl-tanghinigenin (II) vom Smp. 241—243° wurden wie oben mit CH_3SO_2Cl in Pyridin behandelt. Die Aufarbeitung gab 98 mg Ausgangsmaterial (Mischprobe). Dieses wurde mit NaJ in Aceton wie oben erhitzt. Die Aufarbeitung gab Ausgangsmaterial. Es wurde mit Zn-Wolle in Äthanol-Eisessig wie oben geschüttelt und blieb unverändert.

Eine weitere Probe (20 mg) 3-O-Acetyl-tanghinigenin (II) wurde mit 20 mg NaJ und 20 mg Na-Mesylat in 1 cm³ Aceton 8 Std. auf 80° erhitzt. Die übliche Aufarbeitung gab 18 mg neutrales Rohprodukt. Aus wenig Aceton 16 mg krist. Ausgangsmaterial, Smp. 240—242°, Misch-Smp. ebenso.

15 mg freies Tanghinigenin (I) wurden in 9 cm³ Äthanol mit 0,7 cm³ Eisessig und angeätzter Zinkwolle 48 Std. bei 20° geschüttelt. Nach üblicher Aufarbeitung gab Kristallisation aus Aceton-Äther 12 mg I, Smp. 197—198°, Misch-Smp. ebenso.

Ungesättigtes Keton HPS 42 (XVIII ?). 330 mg 3β-Oxy-säure XIV vom Smp. 230° wurden mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert, der rohe amorphe Methylester XV bei 0,01 Torr getrocknet, in 6 cm³ abs. Pyridin bei 0° mit 0,8 cm³ Mesylchlorid versetzt und unter H_2O-Ausschluss 2 Std. bei 0° und 18 Std. bei 20° stehengelassen. Aufarbeitung wie oben gab 425 mg amorphes Mesylat. Es wurde mit 500 mg NaJ in 10 cm³ Aceton eingeschmolzen 16 Std. auf 78° erhitzt. Die Abscheidung von Na-Mesylat begann sehr rasch. Nach Erkalten wurde filtriert und mit Aceton und Äther gewaschen. Ausbeute 112 mg (entspr. 1 Mol. Na-Mesylat). Das Filtrat wurde wie oben aufgearbeitet und gab 341 mg rohes Jodid als hellgelbes Harz. Dieses wurde in 30 cm³ Methanol und 2,5 cm³ Eisessig mit 2 g vorher angeätzter und mit Methanol gewaschener Zinkwolle sowie 10 mg KJ 48 Std. bei 20° geschüttelt. Aufarbeitung wie oben gab 330 mg neutrales Rohprodukt als hellgelbes Harz, das an 10 g Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die mit Pe-Be-(1:1) eluierten Anteile (167 mg) kristallisierten bisher nicht. Die mit Benzol eluierten Fraktionen (64 mg) gaben aus Äther-Pentan Kristallgemische, die durch mechanisches Aussuchen getrennt wurden in: 44 mg kleine Würfel, Smp. 130—137°, und 2 mg Nadeln, Smp. 168—170°. Letztere wurden noch nicht untersucht. Die Würfel wurden bei 0,01 Torr und 135° sublimiert und gaben aus Äther-Pentan 33 mg Präparat Nr. HPS 42 (XVIII ?), Smp. 137—141°, $[\alpha]_D^{27} = -112{,}2° \pm 2°$ (c = 1,0025 in Chf). Trocknung zur Analyse 3 Std. 20°.

$C_{21}H_{30}O_3$ (330,45) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,32 H 9,03% (OAB)

Tetranitromethan gab Gelbfärbung. UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve XVIII in Fig. 10. IR.-Absorptionsspektrum siehe Fig. 14.

Gesättigtes Keton HPS 50 (XXI ?). 32 mg ungesättigtes Keton HPS 42 (XVIII) vom Smp. 130—140° wurden in 3 cm³ Methanol mit 35 mg KOH in 0,3 cm³ Wasser 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung gab keine wägbare Menge neutraler Anteile und 27,5 mg rohe Säure. Sie kristallisierte aus Äther in langen Prismen, Smp. 218—222°.

30 cm³ trockenes NH_3 wurden bei −80° unter H_2O-Ausschluss verflüssigt und 50 mg Lithium darin aufgelöst. Zur blauen Lösung wurde bei −80° unter starkem Rühren die Lösung der 27,5 g obiger Säure in 5 cm³ frisch über Na dest. Glykoldimethyläther zugegeben und hierauf noch 10′ weiter gerührt. Anschliessend wurde 1 cm³ n-Propanol zugegeben, wobei die blaue Farbe verschwand. Hierauf wurde eingedampft (zuletzt im Vakuum), der Rückstand mit HCl angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Das Rohprodukt gab nach Trennung nur Spuren neutraler Anteile und 28 mg rohe Säure als farbloses Harz. Die Säure wurde mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert. Der rohe Methylester zeigte im UV.-Spektrum noch einen Gehalt von ca. 4% an α,β-ungesättigtem

Keton. Er wurde in 0,5 cm³ reinstem Eisessig gelöst und mit 0,4 cm³ 2-proz. CrO_3-Eisessig-Lösung versetzt. Nach 3 Std. war noch CrO_3 nachweisbar. Die übliche Aufarbeitung gab 25,5 mg Neutralprodukt, das an 1,5 g Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die mit Pe-Be-(1:1) eluierten Fraktionen (4 mg) gaben aus Pentan wenig Prismen, Smp. 135—138°, nach Mischprobe identisch mit Ausgangsmaterial HPS 42. Die mit Be eluierten Anteile (17 mg) wurden bei 0,01 Torr und 100—130° destilliert und gaben aus wenig Äther mit Pentan bei 0° 8 mg HPS 50 in farblosen dicken Nadeln, Smp. 168—172°, $[\alpha]_D^{25} = +16{,}6°$ ± 3° (c = 0,6638 in Chf). Trocknung zur Analyse 16 Std. bei 20°.

$C_{21}H_{32}O_3$ (332,47) Ber. C 75,86 H 9,70% Gef. C 75,80 H 9,67% (OAB)

Tetranitromethan gab keine Färbung, UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve XXI in Fig. 10. IR.-Absorptionsspektrum siehe Fig. 14. Authentischer 7-Keto-ätiansäure-methylester[1]) zeigt Smp. 122°, $[\alpha]_D^{15} = -38{,}6°$ (in Chf).

Modellversuche. a) *Mit 3β-Oxy-5α-ätiansäure.* 50 mg 3β-Oxy-5α-ätiansäure vom Smp. 251—253° wurden in 10 cm³ Glykoldimethyläther wie oben behandelt. Die Aufarbeitung gab nur Spuren neutraler Anteile und 50 mg rohe Säure. Aus Methanol-Äther 38 mg Prismen, Smp. 251—253°, Misch-Smp. ebenso. Methylierung mit Diazomethan gab 38 mg Methylester, Smp. 170—173°. Misch-Smp. mit 3β-Oxy-5α-ätiansäure-methylester ebenso.

b) *Mit 3-Keto-ätien-(4)-säure.* 45 mg 3-Keto-ätien-(4)-säure vom Smp. 235—240° wurden wie oben behandelt. Erhalten wurden 4 mg neutrale Anteile (verworfen) und 43 mg rohe Säure. Methylierung mit Diazomethan gab 45 mg rohen Methylester. Er wurde mit CrO_3 in Eisessig dehydriert. Das neutrale Rohprodukt (40 mg) wurde an Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Pe-Be-(1:1) eluierten Anteile (34 mg) gaben aus Äther-Pentan 25 mg farblose Prismen, Smp. 182—185°. Mischprobe mit 3-Keto-5α-ätiansäure-methylester schmolz ebenso.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor unseres Instituts (Leitung *E. Thommen*) (OAB), teils bei Herrn *A. Peisker*, Brugg (*A. P.*) ausgeführt. Die UV.-Absorptionsspektren wurden von Herrn Dr. *P. Zoller* mit einem „*Unicam SP 500*"-Spektrophotometer aufgenommen.

Zusammenfassung

Der Abbau von 3-O-Acetyl-tanghinigenin (II) nach der Ozonmethode gab ein krist. Ketol V, das sich mit CrO_3 zu einem krist. α-Ketolacton VI dehydrieren liess. Letzteres enthielt nach dem IR.-Spektrum keine HO-Gruppe. Das Ketol V liefert mit HJO_4 eine krist. Säure IX und daraus einen krist. Methylester X. Analog wurde 3-O-Acetyl-epitanghinigenin (IV) zum krist. 3α-Acetoxyester VIII abgebaut. Die Wasserabspaltung gelang bei diesen Estern am besten mit $SOCl_2$ in Pyridin bereits bei 0°. Das 3α-Derivat VIII gab dabei ein Gemisch, aus dem sich ein krist. Dienol HPS 41 isolieren liess, dessen Formel XVI noch unsicher ist. Nach Hydrierung des rohen Gemisches wurde aber ein krist. 3α-Ätiensäure-methylester erhalten, dessen Doppelbindung wahrscheinlich in 8:9-Stellung gelegen ist. Derselbe Ester konnte durch Synthese gewonnen werden. Formel I für Tanghinigenin ist damit bis auf die Lage des Oxydringes bewiesen.

---

[1]) *A. Lardon*, Helv. **30**, 597 (1947).

Curriculum vitae

Als Sohn von Max Sigg, Beamter, von Basel und Schaffhausen und seiner Gattin Martha, geborene Schneider, wurde ich, *Hans-Peter Sigg*, am 22. Januar 1928 in Basel geboren.

Nach dem Besuch der Primarschule (1935–1939) trat ich ins Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium in Basel ein und beendigte meine Schulzeit im Frühjahr 1947 mit dem Maturitätsexamen Typus C.

Im Sommersemester 1947 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und begann mit dem Chemiestudium an der Anstalt für anorganische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. H. Erlenmeyer, wo ich im Sommersemester 1949 das Vorexamen in anorganischer Chemie ablegte.

Die folgenden Semester widmete ich den Nebenfächern. Das Examen in physikalischer Chemie bei Prof. Dr. W. Kuhn bestand ich im Februar 1950, dasjenige in Physik bei Prof. Dr. P. Huber im November 1950 und dasjenige in Botanik bei Prof. Dr. M. Geiger im Dezember 1952. Im Sommersemester 1950 trat ich in die Anstalt für organische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. T. Reichstein ein. Ein Semester studierte ich am Institut de Biologie Physico-chimique, Paris, unter der Leitung von Dr. E. Lederer. Ende 1951 bestand ich das Vorexamen in organischer Chemie und das Examen in Farbenchemie bei Prof. Dr. R. Wizinger.

Auf Anregung und unter Leitung von Prof. Dr. T. Reichstein begann ich im Dezember 1951 mit der vorliegenden Dissertation („Über die Konstitution des Tanghinigenins"), die Ende 1954 abgeschlossen werden konnte. Seit Januar 1954 bin ich als Assistent tätig und mit Arbeiten auf ähnlichem Gebiet beschäftigt. Meine Ausbildung verdanke ich folgenden Herren Professoren und Dozenten:

M. Brenner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, M. Fierz, J. Gantner, M. Geiger, C. Grob, F. Grün, P. Huber, H. Kuhn, W. Kuhn, H. Lüdeke, E. Miescher, H. Mohler, W. Muschg, T. Reichstein, E. Schlittler, E. Sorkin und R. Wizinger.

Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. *T. Reichstein*

für sein mir stets erwiesenes grosses Wohlwollen, seine freundliche Hilfsbereitschaft und seine vielen Ratschläge zur Förderung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Für manchen guten Rat bin ich auch den Herren Dr. *Ch. Tamm* und Dr. *A. Hunger* aufrichtig dankbar.